

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АБЗАЛОВ НАИЛЬ ИЛДУСОВИЧ

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Сеплярский Б.С.

Черноголовка – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).....	13
1.2 Теория СВС.....	19
1.3 Конвективно-кондуктивная модель горения	22
1.3.1 Горение в газонепроницаемой оболочке.....	22
1.3.2 Горение в бомбе постоянного давления.....	26
1.4 Гранулирование	29
1.4.1 Гранулирование порошковых смесей – эффективный подход получения композиционных и керамических материалов в режиме горения..	32
1.5 Композиционные материалы	33
ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	40
2.1 Исходные реагенты	40
2.2 Гранулирование.....	41
2.2.1 Гранулирование без поливинилбутираля, получение гранул различных размеров.....	45
2.3 Измерение плотности гранул.....	46
2.4 Описание экспериментальной установки для изучения процесса горения.....	48
2.5 Методы анализа синтезированных материалов	51
2.6 Термодинамические расчеты	53
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ ПРИ СОДЕРЖАНИИ Ni 25% (масс.): ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТИТАНА И ПОТОКА ГАЗА.....	55

3.1 Закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из титана ПТМ (110)	57
3.2 Закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из титана ПТМ (170)	63
ГЛАВА 4. МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ (Ti+C)-xNi	68
4.1. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси Ti+C	69
4.2. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси (Ti+C)-xNi	83
4.3. Макрокинетика горения гранулированных смесей (Ti+C)-xNi. Влияние размера гранул	96
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ И СОСТАВА Ni-СОДЕРЖАЩЕЙ СВЯЗКИ НА СВС КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Cr-C	106
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti-Cr-C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ..	119
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Карбиды переходных металлов широко применяются в промышленности благодаря высокой твердости и износоустойчивости, хорошей термостойкости и теплопроводности, устойчивости к окислению и хорошей совместимости карбидных частиц со связкой [1 – 7]. Карбид титана (TiC) часто является предпочтительной керамикой благодаря своей низкой плотности, высокой растворимости с другими карбидами, высокой температуре плавления, модулю упругости, теплопроводности, термостабильности, а также твердости, превосходящей карбид вольфрама (WC) более чем на 30% [8 – 12].

Композиты на основе TiC превосходят аналоги на основе WC-Co по стойкости к износу и окислению, а также по режущим характеристикам [13 – 16], но определенно уступают по ударной вязкости [1, 17 – 19].

Металлокерамика на основе TiC, не содержащая вольфрама, продолжает набирать популярность как в научных исследованиях, так и в промышленном производстве. В Японии металлокерамика на основе TiC составляет более 30 % марок, предназначенных для резки металла [20].

Металлокерамика на основе TiC может быть получена с использованием порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [21, 22]. СВС выделяется низким энергопотреблением, простотой, высокой производительностью, чистотой и однородностью продуктов, получаемых в одном технологическом цикле.

В многочисленных работах [23 – 26] изложены преимущества СВС-материалов для термического напыления защитных покрытий на основе карбидов и родственных им композитов. При равных свойствах покрытия СВС-порошки обеспечивают существенную экономию энергии и вдвое меньшую трудоемкость по сравнению с традиционными методами получения порошков. [27]. Высокий экзотермический эффект образования TiC позволяет использовать большой выбор

композиций и концентраций металлических связующих. В ряде работ исследовалось использование СВС для синтеза композиционных порошков TiC-Cr, TiC-Ni и TiC-NiCr из порошковых смесей [24, 28, 29, 30].

В данной работе предлагается применение гранулированных смесей для получения карбида титана с металлическими связующими. Следует отметить, что в засыпке из гранулированной шихты в процессе горения отсутствует характерный для порошковой смеси плохо проницаемый для газа слой расплава, который обеспечивает конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения. Поэтому следует ожидать, что закономерности горения гранулированных смесей будут отличаться от порошковых. Т.к. общепринятой теории горения «безгазовых» гранулированных смесей нет, то выяснить, макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей, возможно только экспериментально-теоретическим путем. Проведенные в диссертационной работе исследования станут основой для создания математической модели горения гранулированных смесей.

Поскольку размер гранул намного больше размеров исходных компонентов смеси, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным механизму горения порошковой смеси. Для гранул характерного размера 1 мм отвод примесных газов из зоны горения облегчен по сравнению с порошковой засыпкой, что нивелирует тормозящее влияние примесного газовыделения на скорость горения отдельных гранул и всего образца [31].

Как было показано в ранних публикациях, посвященных синтезу из структурированных составов, при сжигании гранулированных смесей Ti-C гранулы сохраняют свои размеры. Кроме того, гранулирование шихтовой смеси позволяет минимизировать влияние содержания газообразных примесей и влажности смеси на процесс синтеза и обеспечить высокую стабильность и воспроизводимость фазового состава композиционных порошков на основе карбида титана при масштабировании процесса получения композиционных порошков [31, 32].

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках проекта 19-33-90114 Аспиранты «Исследование получения композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой в режиме горения из гранулированной шихты».

Цель работы

Установить макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей на основе карбида титана с металлическими связками. Разработать научные основы нового энергоэффективного метода синтеза композиционных порошков на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной шихты.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние содержания органической связки – поливинилбутираля (ПВБ) на скорость и режимы горения, фазовый состав гранулированной смеси $(Ti+C)-xNi$, при различном содержании Ni в смеси.
2. Изучить влияние размеров и морфологии частиц титана на закономерности горения и фазовый состав гранулированных смесей в системе $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.).
3. Разработать экспериментально – теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле.
4. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучить влияние различного содержания Ni и потока газа на микроструктуру продуктов горения гранулированных смесей $(Ti+C)-xNi$.
5. Определить условия синтеза за одну стадию двойного карбида $(Ti,Cr)C$ с никельсодержащей связкой из гранулированной шихты с минимальным содержанием нецелевых фаз.
6. Исследовать влияние содержания органической связки (поливинилбутираля) на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti-Cr-C разного состава.

7. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучить влияние различного содержания металлических связок (Ni, NiCr) на микроструктуру продуктов горения гранулированных смесей Ti-Cr-C.

8. Исследовать влияние различного количества поливинилбутираля в смеси Ti-Cr-C с металлической связкой и (Ti+C)-xNi на динамику размола продуктов горения.

Научная новизна

Новизна данного исследования состоит в том, что для автоволнового синтеза композиционных материалов на основе карбида титана с металлической связкой вместо порошковых использованы гранулированные смеси. Использование гранулированной шихты ведет к кардинальному изменению механизма распространения волны горения, т.к. в этом случае процесс растекания расплава ограничен размерами одной гранулы из-за изменения структуры пористой среды, что обеспечивает высокую газопроницаемость образца как в процессе горения, так и после его завершения. Поэтому для гранулированных смесей образование и формирование конечного продукта протекает иначе, чем для порошковых смесей того же состава.

В диссертационной работе впервые изучены закономерности горения гранулированных смесей (Ti+C)-xNi, Ti-Cr-C при варьировании количества металлической связки (Ni, NiCr) в смеси. Изучено влияние добавки различного количества Ni и спутного потока газа на фазовый состав продуктов синтеза в системе (Ti+C)-xNi. Впервые определены закономерности горения гранулированных смесей (Ti+C)-xNi, Ti-Cr-C при варьировании добавки поливинилбутираля. Впервые определены параметрические области реализации нового конвективного режима горения гранулированных смесей, который реализуется за счет воспламенения поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля. Впервые предложен макрокинетический механизм попадания неразложившегося поливинилбутираля за фронт воспламенения. Впервые изучено влияние добавки различного количества поливинилбутираля на фазовый состав и динамику размола продуктов

синтеза в системах $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C с металлической связкой. Определены условия получения за одну стадию двойного карбида $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ со связкой нихрома, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучено влияние различных металлических связок (Ni , NiCr) и потока газа на микроструктуру гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C . Впервые разработан экспериментально – теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле.

Практическая значимость работы:

1. Разработан новый энергоэффективный метод синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты в режиме горения.

2. Сформулированные критерии и условия, определяющие режимы горения (конвективный, кондуктивный), представляют практическую значимость для обеспечения безопасности при масштабировании процессов синтеза композиционных порошков на основе карбида титана.

3. Установлено, что для гранулированной смеси $80\%(\text{Ti}+\text{C})/20\%(3\text{Cr}+2\text{C})$ (масс.) при использовании в качестве связки нихрома с содержанием хрома 20% (масс.) за одну стадию получается двойной карбид $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ со связкой нихрома, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений.

4. Показано, что продукты синтеза гранулированных составов $70\%(\text{Ti}+\text{C})/30\%(3\text{Cr}+2\text{C})$ и $80\%(\text{Ti}+\text{C})/20\%(3\text{Cr}+2\text{C})$ (масс.), как без связки, так и с никельсодержащей связкой, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера, который легко измельчается до порошкообразного состояния.

5. По данным РФА, фазовый состав продуктов горения смеси $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$ не меняется при изменении содержания поливинилбутираля и никеля в смеси и представляет собой TiC и Ni .

6. Показано, что для смесей $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) на основе титана ПТМ (170) и смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170) проведение синтеза в потоке азота позволило изменить фазовый состав продуктов горения, а именно, обеспечить исчезновение фаз интерметаллидов и получение двухфазного продукта $\text{TiC}+\text{Ni}$.

7. Научные результаты, полученные в диссертационной работе, могут служить основой для разработки технологий и методов синтеза различных композиционных материалов в режиме горения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования закономерностей горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$ при варьировании добавки Ni в смеси;

2. Результаты исследования влияния добавки различного количества Ni и спутного потока газа на фазовый состав продуктов синтеза в системе $(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$;

3. Результаты исследования закономерностей горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$, $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{C}$ с металлической связкой при варьировании добавки поливинилбутираля (ПВБ);

4. Определение параметрических областей реализации нового конвективного режима горения гранулированных смесей, который возникает за счет воспламенения поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля;

5. Объяснение механизма попадания за фронт воспламенения ПВБ и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения;

6. Экспериментально – теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле;

7. Результаты исследования влияния добавки различного количества ПВБ на фазовый состав и динамику измельчения продуктов синтеза в системе $(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$, $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{C}$ с металлической связкой;

8. Результаты исследования влияния размеров и морфологии частиц титана на закономерности горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$ и фазовый состав целевых продуктов.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Абзалова Н.И. «Макрокинетические закономерности синтеза композиционных материалов на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной смеси» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»:

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гранулированных конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материалобразующее применение процесса горения, основанного на использовании гранулированных шихт вместо порошковых, представляющие ценность для создания научных основ синтеза композиционных порошков в режиме горения.

- областям исследования паспорта специальности, в частности,
 - ✓ пункт 1 «...механизмы химического превращения ...»;
 - ✓ пункт 2 «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях...»;
 - ✓ пункт 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения ...макрокинетика процессов горения ...»;
 - ✓ пункт 8 «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) 17 – 20 октября 2017 г. г. Москва; XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика

А.Г. Мержанова, г. Черноголовка, 22 – 24 ноября 2017 г.; Ежегодная научная конференция ИСМАН 14 – 15 марта 2018 года; Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SPCM-2018) 23 – 26 октября 2018г, Черноголовка; XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) 1 – 4 октября 2019 г. ИМЕТ РАН Москва; XVII Всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова 16 – 18 октября Черноголовка; VI междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва 23 – 27 ноября 2020 г; XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) Москва 10 – 13 ноября 2020 г.; VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 30 ноября – 03 декабря 2021 г.; Всероссийская школа молодых ученых НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ БОЛЬШОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021 г.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 14 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 10 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций.

Личный вклад автора

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в данной работе получены автором самостоятельно. Автор принимал непосредственное участие в разработке экспериментальных методов исследований, обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов работы и написании статей.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, ARL X^{TRA}, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus), значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждена публикацией всех основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях и семинарах.

Структура и объем диссертации

Диссертация объемом 148 страниц состоит из введения, 6 глав, заключения и содержит 52 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 145 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

СВС является разновидностью горения, в которой образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (материалы). Активное развитие СВС направления было стимулировано научным открытием советских ученых А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской «Явления твердого пламени» сделанном в 1967 году [33 – 35].

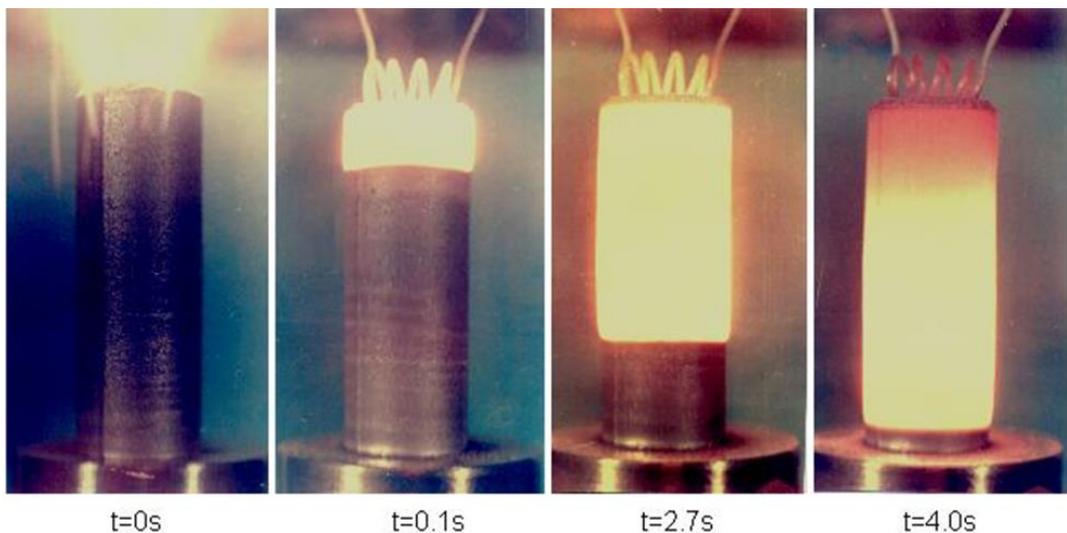


Рисунок 1.1 – Кадры горения: Ti+V

Процесс синтеза может протекать в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы твердое-газ, твердое-жидкость и др.) и имеет тепловую природу. Среди характерных признаков можно отметить образование твердого продукта (полностью или преимущественно). Главными предназначениям процесса СВС являются: синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация новых производств. Для определения оптимальных условий синтеза и полноты протекания реакции горения потребовалось развитие теории волн горения в конденсированных средах.

В конце 1960-х и начале 1970-х годов исследование процессов СВС проводилось в Отделении института химической физики (ОИХФ) АН СССР в Черноголовке. Там же были развиты первичные представления о механизме горения систем металл-углерод, металл-бор и металл-азот, предложены новые в то

время направления исследования горения конденсированных систем (безгазовое и фильтрационное горение). Были обнаружены и описаны установившиеся режимы неустойчивого горения, такие как тепловые автоколебания фронта, спиновые волны, создана методология получения тугоплавких соединений с выбором оптимальных условий СВС-процесса и синтезированы металлоподобные и неметаллические нитриды, карбиды, бориды и силициды высокого качества. Эти результаты продемонстрировали "жизнеспособность" научного открытия, что стимулировало дальнейшее развитие работ. В ходе дальнейших исследований оказалось, что в режиме СВС в качестве реагентов возможно использовать не только различные химические элементы, но и их окислы, индивидуальные соединения, многофазные смеси, а также инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей [36]. Считается, что химическое взаимодействие элементов протекает в конденсированной фазе даже в случае, если один из реагентов - газ.

Обобщенную схему «классического» СВС можно представить в виде:

$$\sum_{i=2}^n R_i = \sum_{i=1}^m P_i$$

где: R_i - исходные реагенты (металлы переходной группы IV–VI и неметаллы - углерод, бор, кремний и др.); P_i - продукты синтеза (карбиды, бориды, интерметаллиды, силициды и др.). Наиболее используемые реагенты: H_2 , B, Al, C, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др.

Типичные характеристики СВС-процессов представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Типичные характеристики СВС-процессов

Максимальная температура в волне синтеза	1500 – 3800 К
Скорость распространения волны синтеза	0,1 – 25 см/с
Скорость нагрева вещества в волне синтеза	$10^3 - 10^6$ К/с
Мощность инициирующего импульса	10 – 100 Вт
Время инициирования волны синтеза	$10^{-2} - 5$ с

С 1987 года исследования СВС наиболее активно ведутся в институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук.

В настоящее время СВС представляет собой отдельную область исследований и разработок [37]. Исследования в этой области проводятся в разных странах по широкому фронту – от теоретических основ горения в твердом пламени до промышленного производства неорганических материалов (см. обзоры [38 – 42]), которые включают в себя:

- механизм высокотемпературных химических реакций (особенно в гетерогенных средах);
- выделение тепла в химических реакциях и теплопередача;
- распространение фронта реакции и структура волны горения;
- динамика формирования продуктов и их структурирование;
- экспериментальные методы исследования быстрых высокотемпературных процессов;
- математическое моделирование горения;
- синтез соединений и материалов;
- процессы производства порошков, изделий и покрытий;
- вторичная переработка продуктов сгорания;
- процессы промышленного производства и их эффективность;
- маркетинг и коммерциализация.

Так как процесс СВС является сложным макрокинетическим явлением то он использует методы химической физики, общей и структурной макрокинетики, неорганической химии, материаловедения и некоторых других смежных дисциплин.

С момента открытия явления твердого пламени [33] исследования СВС внесли большой вклад в различные области науки [42]. Химия обогатилась новыми классами реакций горения; теория горения новыми процессами (такими как безгазовые или с фильтрацией); нелинейная динамика – явлениями и эффектами нестационарных автоволн; научное приборостроение – аппаратами с временным

разрешением для термографии и рентгенографии; материаловедение – новыми материалами (например, неравновесными); технология обработки материалов – использованием новых автотермических процессов и т.д.

Характеристика процессов и продуктов

В настоящее время характеристика процессов и продуктов составляет большую часть статей, публикуемых в области СВС. Особенности СВС по сравнению с другими процессами горения всегда привлекали и вызывают повышенный интерес к механизму этого процесса.

Проведенные многочисленные исследования в этой области позволили:

- раскрыть основные черты в механизме СВС (самоподдерживающийся за счет выделяемой химической энергии распространения тепловой волны, образование продуктов горения либо в волне, либо за фронтом, важная роль теплообмена, влияние различных фазовых переходов, динамические явления);
- пролить свет на влияние параметров системы (состав и структура сырья, размер частиц реагентов, плотность, размер и температура исходной шихты, состав и давление газовой среды и т.д.);
- дать классификацию твердопламенных процессов горения;
- обнаружить и описать новые явления: горение и догорание, ламинарное (послойное) и поверхностное горение, сверхадиабатический эффект, автоколебания фронта, спиновое горение, тепловую турбулентность и др.;
- сформулировать методологию и идеологию структурной макрокинетики с учетом динамики образования продуктов (их состава, морфологии и строения);
- предложить математические модели многих СВС процессов;
- разработать процедуры сертификации продукции СВС и описать их особенности.

Часто полагают, что технология СВС может быть легко использована для получения продукта, готового к практическому применению: для этого необходимо правильно выбрать подходящие реагенты, смешать их, а затем поджечь. В некоторых редких случаях это действительно так (особенно если нет

особых требований к продукту). Но чаще всего требования к продукту являются строгими, так что приготовление желаемого продукта требует оптимизации данного процесса. Это означает точный подбор состава и структуры продукта и выбор оптимальных технологических условий. Эта работа требует глубоких теоретических знаний и комплексных экспериментальных исследований.

Существующие методы влияния на продукты и процесс СВС по мнению А.Г. Мержанова [43] можно разделить на две группы: простейшие (тривиальные) и специальные.

Простейшие методы включают изменение параметров, влияющих на процесс СВС (размер частиц реагентов, плотность и размер загрузки, давление и состав окружающего газа и т.д.). Эти меры позволяют нам изменять (в некоторых пределах) скорость горения, температуру горения, степень превращения и структуру/состав продуктов.

Специальных средств множество, некоторые из них перечислены ниже.

1) Разбавление шихты инертным веществом (включая полученный продукт)

2) соединения, направленные на снижение температуры горения (соответственно, размера частиц продукта) и на регулирование фазового состава продукта.

3) Предварительный нагрев (в печах, электрическим током, в индукционных печах) с целью повышения температуры горения, стимулирования горения, увеличения степени конверсии и корректировки структуры получаемого материала.

4) Введение функциональных добавок с целью воздействия на последовательность реакции и структуру материала.

5) Внешнее силовое воздействие, направленное на уплотнение продукта и его формирование.

На сегодняшний день существует множество примеров успешного применения вышеуказанных методов.

Производство

Первое опытно-промышленное производство по технологии СВС было налажено еще в 1972 году (Институт химической физики). Первым продуктом был абразивный порошок TiC. В рамках опытно-промышленного производства в ИСМАН были изготовлены изделия из сверхпроводника с высоким содержанием $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (по заказу американских компаний), керамические (BN) теплоизоляторы, режущие пластины (СТИМ), функционально-градуированные пластины (AlN), корпуса термопар (для расплавов Al), сопла для пескоструйных машин.

Преимущества порошков, полученных методом СВС, по сравнению с порошками, полученными обычным способом (карботермическим способом), заключаются в следующем: порошок СВС дешевле, он легче уплотняется, а уплотненный продукт демонстрирует более высокие эксплуатационные характеристики.

Анализ, проведенный в [44] показал, что данный метод синтеза является потенциально эффективным процессом. Диаграмма, взятая из этой работы, демонстрирует преимущества процесса СВС (смотри рисунок 1.2).

Технологическая эффективность



Рисунок 1.2 – Эффективность процесса СВС

В работе [45] было продемонстрировано, что метод СВС для производства керамических материалов значительно более эффективен и прост по многим параметрам по сравнению с традиционными методами производства.

1.2 Теория СВС

Математическое описание СВС процесса предложено в работах А. Г. Мержанова, Б. И. Хайкина, А. П. Алдушина, К. Г. Шкадинского др. [46, 47]. В качестве основных физико-химических процессов, определяющих скорость распространения фронта горения, рассматривались теплопроводность и диффузия реагентов через слой продукта.

С математической точки зрения процессы горения описываются системой уравнений тепло - и массопереноса, в которые входят нелинейные источники тепла. Мощность источника тепловыделения экспоненциально зависит от температуры. Решение задачи должно было бы отражать пространственно-временное распределение температуры, концентрации исходных реагентов и конечных продуктов. Однако решить такую задачу в общем виде оказалось очень сложно. Поэтому теоретическое исследование опирается на физически обоснованные приемы, позволяющие упростить математическое описание процесса горения гетерогенных конденсированных систем.

В значительной мере преодолеть отмеченные трудности, а также сделать выводы об особенностях распространения зоны горения в гетерогенных конденсированных средах позволяет рассмотрение процесса стационарного горения модельной системы, состоящей из упорядоченных слоев реагирующих компонентов [46].

В качестве схемы взаимодействия реагентов принята модель реакционной диффузии: при взаимном контакте исходных компонентов образуется продукт, скорость тепловыделения определяется скоростью транспорта реагентов через слой продукта. Выводы, сделанные из рассмотрения модельной слоевой системы, переносятся на случай горения реальных сред, состоящих из частиц. Это возможно, если предположить, что в зоне горения содержится много частиц. Также считается,

что распределение температуры по одной частице практически отсутствует из-за того, что диффузионные процессы в конденсированной фазе протекают значительно медленнее, чем тепловые. На основании этих приближений было показано, что распространение стационарной волны горения в гетерогенных конденсированных средах описывается той же системой уравнений химической кинетики и теплового баланса, что и для горения в гомогенных средах. В системе координат, связанной с движущимся фронтом горения, эта система уравнений имеет вид:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - cU \frac{dT}{dx} + Q\Phi(T, \eta) = 0 \quad (1.1)$$

$$U \frac{d\eta}{dx} = \Phi(T, \eta) = k_0 \phi(\eta) \exp(-E/RT) \quad (1.2)$$

$$x \rightarrow -\infty : T=T_0, \eta=0 ; x \rightarrow +\infty : T=T_b, \eta=1$$

где x – координата; λ – теплопроводность; T – температура; c – удельная теплоемкость; U – скорость горения; Q – тепловой эффект химической реакции; $\Phi(T, \eta)$ – скорость химической реакции; η – глубина превращения; k_0 – константа скорости химической реакции; $\phi(\eta)$ – кинетическая функция; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T_0 – начальная температура; T_b – температура горения.

Скорость химической реакции $\Phi(T, \eta)$ зависит не только от температуры, но и от глубины превращения реагирующих веществ. Связь между глубиной превращения и температурой T в каждой точке волны горения в общем случае неизвестна и не может быть определена без решения полной системы уравнений. Для упрощения решения системы уравнений (1.1) – (1.2) было применено приближение, основанное на представлении об узости зоны реакции в волне горения [48, 49] (его еще называют приближением Зельдовича - Франк-Каменецкого). Оно заключается в том, что ввиду экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры в волне горения можно пренебречь скоростью тепловыделения за пределами некой узкой зоны вблизи температуры горения T_b .

Эту зону с наибольшей скоростью реакции называют зоной реакции, остальную, - большую - часть волны горения, расположенная в области более низких температур, где можно пренебречь тепловыделением за счет химической реакции, называют зоной прогрева.

Величина $\frac{a}{u}$, имеющая размерность длины, где a – коэффициент температуропроводности, u – скорость горения, называется шириной зоны прогрева и показывает, на какой длине температура изменится в e раз.

Используя данный приближенный метод расчета, было получено следующее выражение для скорости горения:

$$U^2 \approx \frac{2Q}{c^2(T_b - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_b} \lambda \Phi(T, \eta) dT \quad (1.3)$$

Тот факт, что максимальная температура горения зависит только от исходного и конечного состояния реагирующей системы, позволяет определить ее, не прибегая к решению сложной системы уравнений. Адиабатическую температуру горения можно рассчитать на основе термодинамических данных. Методика расчета основана на том, что в изолированной системе энтальпия конечных продуктов при температуре горения равна энтальпии исходной смеси при начальной температуре. Выделившееся в ходе реакции тепло расходуется на нагрев от начальной температуры образца до максимальной температуры горения.

Однако описанные выше представления не могли в полной мере объяснить некоторые экспериментальные результаты. Например, при уменьшении диаметра образцов наблюдалось увеличение скорости горения в работе [50, 51], несмотря на то, что ввиду роста удельных теплотерь, температура горения, и, следовательно, скорость фронта должны в соответствии с формулой (1.3) снижаться. Неожиданным оказалось, что термовакuumная обработка исходных реагентов (ТВО) во многих случаях приводит к увеличению скорости горения [52], несмотря на то, что доля примесных газов в реагентах крайне мала и, как правило, не превышает 1% от общей массы смеси, ввиду чего их влияние на температуру горения и скорость горения в соответствии с (1.3) должно быть невелико.

Дальнейшее развитие представлений о механизмах горения «безгазовых СВС смесей» связано с конвективно-кондуктивной моделью Б.С. Сеплярского.

1.3 Конвективно-кондуктивная модель горения

Термин «Конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) гетерогенных конденсированных сред» появился после того, как в 2000-2004 гг. были опубликованы работы Б.С. Сеплярского с соавторами, посвященные этому новому взгляду на механизм распространения фронта горения в безгазовых системах [54, 55, 60].

В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед слоем расплава и за ним. Такой подход позволил объяснить сильное влияние газовой фазы на процесс горения и растекания расплава и, следовательно, на формирование конечного продукта. С помощью этой модели впервые получил объяснение механизм различного влияния газовой фазы на процессы горения при изменении его организации (горение в бомбе постоянного давления или в условиях направленной фильтрации примесных газов), и были определены пути уменьшения влияния примесного газовойделения на процесс горения.

Теоретически анализировались два предельных случая: горение в газонепроницаемой оболочке [54, 55] – для объяснения результатов [50, 56] и горение в бомбе постоянного давления [60].

Рассмотрим последовательно эти случаи.

1.3.1 Горение в газонепроницаемой оболочке

Первые работы [54,55], в которых формулируется рассматриваемый подход, посвящены объяснению экспериментальных результатов работ [50, 53]. Схема экспериментов представлена на рисунке 1.3.

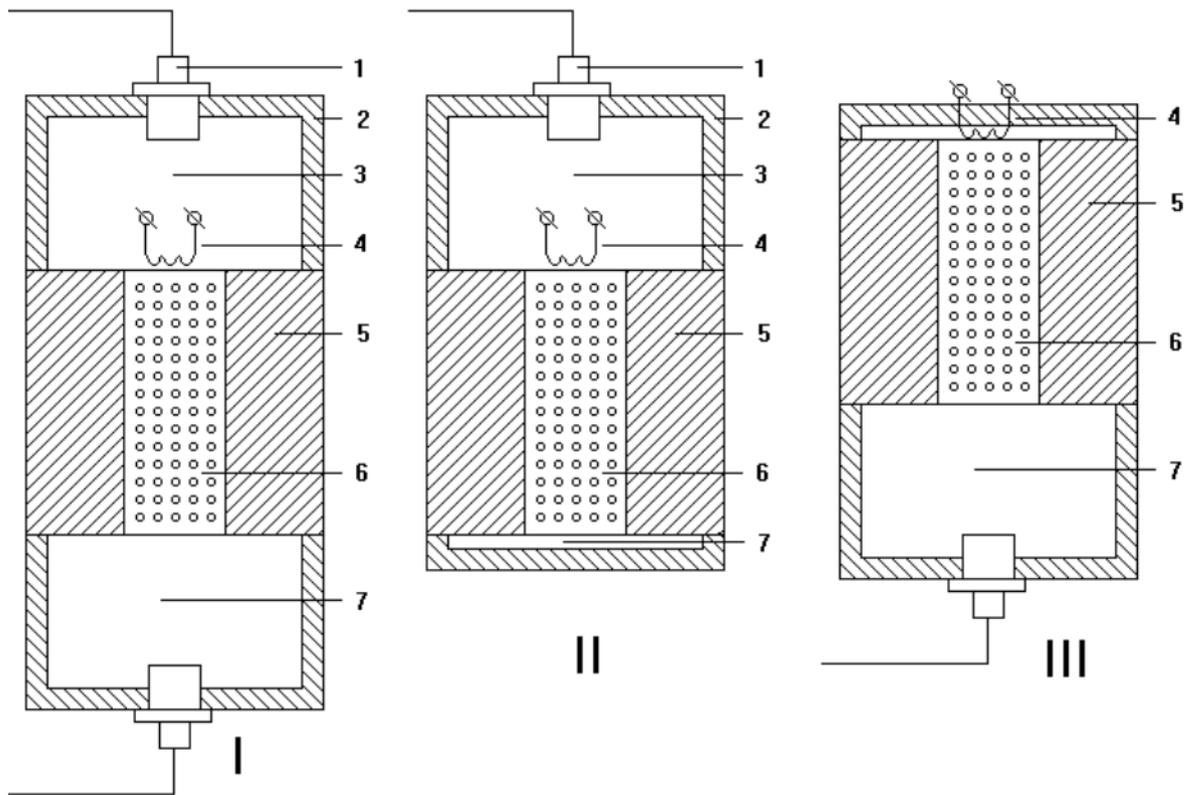


Рисунок 1.3 – Схемы проведения экспериментов [50]

1 – датчик давления, 2 – корпус газоприемной камеры, 3 – газоприемная камера, 4 – поджигающая спираль, 5 – реакционная ячейка, 6 – исходная смесь, 7 – вторая газоприемная камера

В этих работах при проведении экспериментов по сжиганию "безгазовых" систем «титан + сажа» и «титан + сажа + полистирол» в условиях направленной фильтрации примесных газов были получены неожиданные результаты [56]. Оказалось, что скорость горения аномально возрастает, когда примесный газ может фильтроваться только через исходную смесь (спутная фильтрация): за время сгорания образца (0,5 сек) скорость горения увеличивается в шесть раз и достигает значений 24см/сек. Само горение носило нестационарный характер, типичный для конвективного горения [57].

При теоретическом анализе рассматривалась следующая модель процесса (Рисунок 1.4). В трубчатый реактор, закрытый с одного из торцов газонепроницаемой крышкой, помещается исходная шихта с плотностью ρ_0 и

пористостью m . Протяженность области занятой шихтой равна L , а свободного объема – l_0 .

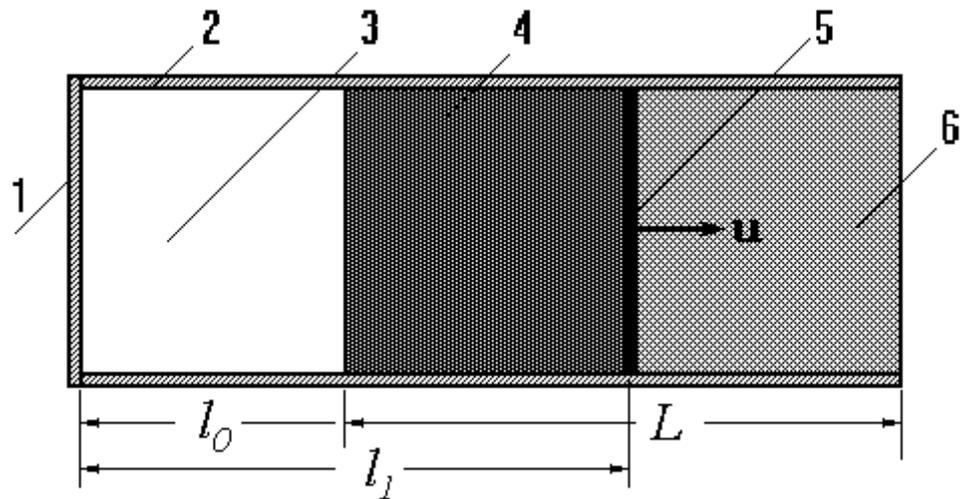


Рисунок 1.4 – Модель ККМГ для горения СВС-систем в оболочке.

1 – газонепроницаемая крышка, 2 – корпус реактора, 3 – свободный объем – газоприёмник, 4 – конденсированные продукты реакции, 5 – зона реакции, 6 – исходная смесь

Инициирование процесса горения производится со стороны крышки, после чего по исходной смеси распространяется фронт реакции. Считается, что в результате взаимодействия исходных реагентов выделяется тепло (Q - на грамм смеси) и примесный газ μ_1 на грамм смеси. Предполагается, что температура горения выше температуры плавления хотя бы одного из реагентов, но ниже температуры плавления конечных продуктов. Примесный газ выделяется за слоем расплава металла. Слой расплава является газонепроницаемым и полностью перекрывает сечение реактора. Газопроницаемость конечных продуктов на несколько порядков выше газопроницаемости исходной шихты. Перемещение слоя расплава, определяющего скорость движения фронта, происходит под действием разности давлений газа в исходной шихте и продуктах реакции.

Для математического описания процесса конвективного горения ‘безгазовых’ систем необходимо совместное рассмотрение уравнения баланса массы газа в сгоревшей части образца и уравнения, связывающего скорость фронта реакции с перепадом давлений, а также уравнения состояния газа. Так как

предполагается, что механизм распространения зоны превращения кондуктивно-конвективный, а изменение скорости фронта определяется увеличением скорости движения слоя расплава, то для решения поставленной задачи было достаточно установить закон изменения давления примесного газа за зоной реакции.

Теоретический анализ показал, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающем объём образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Впервые были получены аналитические выражения для расчёта средней скорости конвективного горения, а также установлена линейная зависимость средней скорости горения от относительной плотности исходной смеси.

Наряду с приближенным анализом проводилось численное решение исходной системы уравнений на ЭВМ. Сравнение результатов расчетов зависимости скорости горения от времени при различных значениях l_0 с экспериментальными данными приведено на рисунке 1.5.

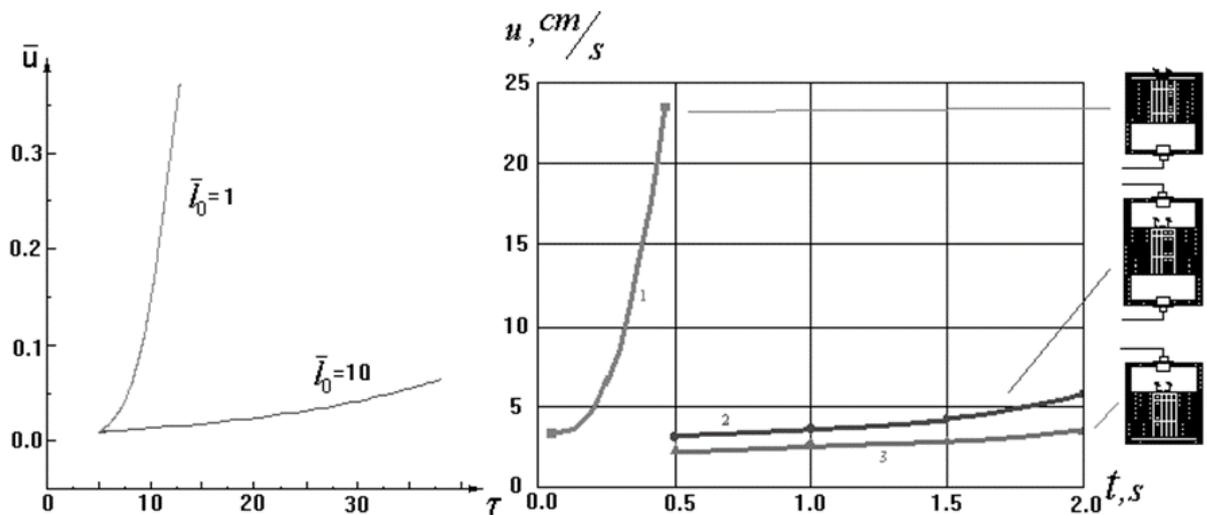


Рисунок 1.5 – Сравнение расчетных (слева) и экспериментальных зависимостей скорости горения u от времени τ при различной организации процесса горения

В рамках сформулированной модели легко объясняется разница между закономерностями горения в спутном и встречном режимах фильтрации, а также практическое совпадение скоростей горения во встречном и двустороннем режимах фильтрации, обнаруженное при сжигании смеси титан + сажа [50], а также смесей титан +сажа + полистирол [56]. Действительно, в рамках модели двум

последним режимам сжигания соответствует одинаковое значение свободного объема $l_0 \gg L$. Это означает, что в процессе горения давление за фронтом меняется слабо, соответственно незначительно меняется и скорость фронта. Переход же к спутному режиму фильтрации означает уменьшение l_0 в несколько раз. При этом в разы возрастает не только величина средней скорости горения, но и ускорение, характеризующее развитие процесса горения во времени.

Проведённое исследование показывает, что при определении безопасных условий получения различных соединений в режиме горения нельзя ограничиться только экспериментами в бомбе постоянного давления, на образцах малого диаметра.

1.3.2 Горение в бомбе постоянного давления

Согласно ККМГ, процесс распространения волны горения в образцах, спрессованных из смеси порошков в бомбе постоянного давления, можно представить следующим образом [60] (смотри рисунок 1.6).

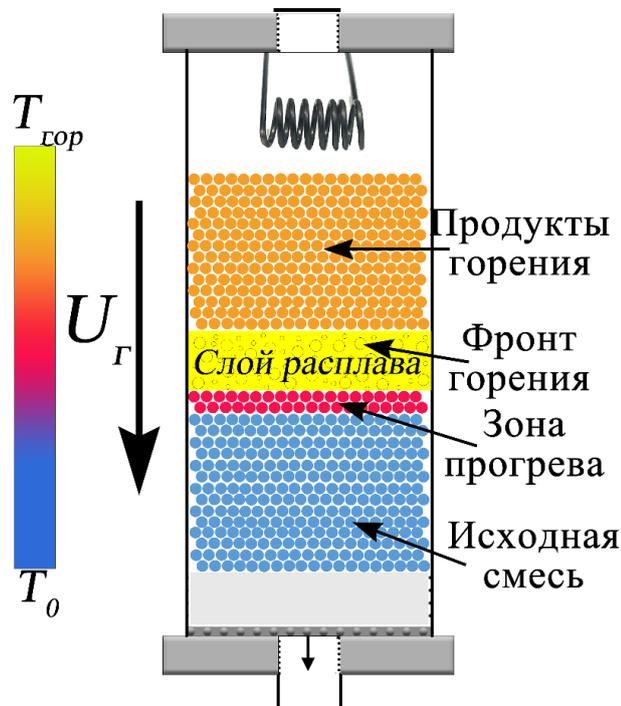


Рисунок 1.6 – Схематичное изображение процесса горения порошковой смеси в экспериментальной установке. U_p – скорость фронта горения порошковой смеси, T_0 и T_c – начальная и максимальная температура горения смеси, соответственно

Расплав (например, титан) под действием капиллярных сил проникает в часть слоя исходной шихты, занятую мелкодисперсным компонентом (например, сажей), что приводит к многократному увеличению поверхности контакта титана и сажи.

При взаимодействии титана с сажей выделяется большое количество тепла, и образуются конденсированные продукты. Предполагается, что продукты взаимодействия не обладают текучестью при температуре горения. В результате повышения температуры в области проникновения расплава происходит плавление частиц титана, находящихся в этом слое исходной шихты. Под действием капиллярных сил расплав перетекает в следующий слой, где реагирует с находящейся там сажей, и, таким образом, процесс повторяется. В рамках данной модели скорость движения расплава и есть видимая скорость распространения волны горения.

Считается, что скорость проникновения расплава в исходную шихту V_{fm} подчиняется закону фильтрации Дарси. Тогда

$$V_{fm} = k_{fm} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1.4)$$

В связи с малой толщиной слоя расплава и стационарностью процесса горения, выражение (1.4) можно представить в следующем виде

$$V_{fm} \approx k_{fm} \frac{\Delta P}{\Delta} \quad (1.5)$$

где k_{fm} коэффициент фильтрации расплава, $\Delta P = (P_f - P_b)$ – разность давлений перед - P_f и за P_b слоем расплава, а Δ – толщина слоя расплава.

Перепад давления в области проникновения расплава в исходную шихту состоит из двух составляющих: капиллярного давления ΔP_s , вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед - P_{fg} и за P_{bg} слоем расплава. Следовательно,

$$\Delta P = (P_f - P_b) = \Delta P_s - (P_{fg} - P_{bg}) \quad (1.6)$$

Капиллярное давления в двухфазной области можно оценить по формуле [52]:

$$\Delta P_s = B_{f,m} \frac{\sigma}{r} \quad (1.7)$$

где $B_{f,m}$ множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости и краевого угла; σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава, r – диаметр пор, который в дальнейшем анализе будем считать равным размеру частиц мелкодисперсного тугоплавкого компонента R_B .

В соответствии с (1.5), (1.6) скорость проникновения расплава в исходную шихту зависит также от перепада давления примесных газов перед фронтом расплава P_{fg} и за ним P_{bg} . Если $P_{fg} > P_{bg}$, то газ мешает проникновению расплава и тем самым замедляет скорость горения. При обратном знаке неравенства $P_{fg} < P_{bg}$ давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и тем самым увеличивает скорость горения. Знак неравенства зависит от условий организации процесса горения: сжигается ли образец в свободном или поджатом состоянии, помещен ли он в газонепроницаемую трубку и т.д. Из предложенной модели процесса горения следует один очень важный физический вывод: если перепад давлений примесных газов перед - и за слоем расплава ($P_{fg} - P_{bg}$) становится больше капиллярного давления ΔP_s , то проникновение расплава в исходную шихту становится невозможным, и реализуется кондуктивный (медленный) режим горения. В [60] показано, что P_{fg} возрастает при увеличении плотности исходных образцов. Поэтому увеличение давления прессования выше некоторого критического уровня, (своего для каждой конкретной системы) приводит к невозможности реализации быстрого конвективно-кондуктивного режима горения и скачкообразному уменьшению скорости горения. В условиях значительных теплотерь такое резкое уменьшение скорости горения делает невозможным распространение фронта экзотермической реакции.

В этом, по-видимому, и состоит причина явления перепрессовки: невозможности горения образцов с высокой плотностью. Это явление было обнаружено давно различными авторами при горении конденсированных веществ

(смотри, например, [58], [59]) и не находило своего объяснения в рамках существующих представлений о механизмах горения конденсированных систем.

Оказалось, что при помощи ККТГ, можно интерпретировать и другие экспериментальные факты, накопленные за десятилетия изучения горения безгазовых систем, но плохо объясняемые в рамках классических «кондуктивных» представлений. К таким результатам ККТГ относят: сам факт высокой скорости горения СВС-составов; зависимость скорости горения как от количества примесных газов, содержащихся в шихте, так и от величины внешнего давления, при котором проводится синтез; наличие максимума на зависимости скорости горения от плотности; увеличение скорости горения при уменьшении диаметра небронированных образцов, и после термовакуумной обработки (ТВО) и др. [50, 61, 62, 63, 52]. Как правило, эти факты, связаны с тем, что выделяющиеся в ходе горения таких систем газы, заметно влияют на движение расплава и, через это, на скорость распространения зоны реакции.

В более поздних работах [64 – 69] было установлено, что для ряда типичных «безгазовых» систем разных классов: двух систем «металл–неметалл» $Ti+C$, $Ti+Si$, двух систем «металл–металл» $Ni+Al$, $Zr+Al$, и двух оксидных систем Cr_2O_3+Al , Fe_2O_3+Al распространение волны горения проходит по конвективно-кондуктивному механизму. Т.е. ККМГ реализуется в большинстве реакционных смесей, используемых в процессах СВС.

Следует отметить, что ККМГ явилась теоретической основой для использования гранулированных смесей вместо порошковых в СВС процессах.

1.4 Гранулирование

Многолетний опыт СВС выявил устоявшиеся достоинства данного процесса, многократно описанные в литературе. Однако, метод обладает некоторыми особенностями, затрудняющими его использование. Одной из особенностей является низкая воспроизводимость результатов (отличия в режимах горения, в свойствах получаемых продуктов). Причиной данных эффектов является многофакторное влияние исходных компонентов. В соответствии с конвективно-

кондуктивной моделью горения (ККМГ), одной из основных причин влияния исходных компонентов на процесс горения является наличие и величина примесного газовыделения, которое зависит от многих факторов, плохо поддающихся контролю (исходная влажность порошка, условия, в которых проводится эксперимент, включающие влажность воздуха, температуру среды и др.). В практике СВС есть примеры, когда смена партии порошка приводила к кардинальным изменениям как характеристик горения, так и фазового состава синтезированного продукта [51].

Для нивелирования влияния примесного газовыделения в настоящее время существует несколько подходов. Одним из подходов является термическая обработка (сушка) исходного сырья. ТВО описана в многих работах [52, 70, 71], и из представленных материалов следует, что данный путь имеет некоторые особенности, которые затрудняют его использование. Из недостатков ТВО можно отметить сложность и длительность процесса. При этом высокотемпературные печи и длительная выдержка не обеспечивают полное удаление примесей, так как часть из них выделяются при температурах, не достижимых для печного оборудования.

Другим подходом, следующим из основных концепций ККМГ, является изменение структуры пористой среды, для того чтобы исключить возможность образования в процессе горения жидкого слоя с большим гидравлическим сопротивлением. Для реализации данного подхода используется, например, гранулирование исходных составов [72 – 75]. Гранулирование является направленным укрупнением частиц, то есть, это процесс превращения порошкообразного материала в зерна определенной величины. Изменение структуры пористой среды приводит к тому, что течение расплава ограничивается размерами отдельных гранул, и данные смеси являются в отличие от порошковых газопроницаемыми как в процессе горения, так и после его завершения. В данной работе будет детально описано влияние грануляции на режимы горения и фазовый состав продуктов смесей $(Ti+C)-xNi$ и $Ti-Cr-C$ с никель содержащей связкой.

Гранулирование представляет собой комплекс физико-химических и физико-механических процессов, которые обеспечивают формирование частиц определенных размеров (гранул), формы, структуры и физических свойств. Для гранулирования характерны следующие технологические стадии: подготовка исходного сырья, дозирование и смешение компонентов, непосредственно гранулирование (агломерация, наслаивание, окатывание, кристаллизация и др.), формирование структуры (сушка, термостатирование, полимеризация и др.), сортировка (разделение частиц по размерам), дробление крупных фракций с последующим выделением целевого продукта.

Для гранулирования различных материалов в мировой практике применяются различные методы и технологические приспособления [76]. Процессы гранулирования целесообразно классифицировать на следующие категории:

- диспергирование из жидкой фазы на капли, затем кристаллизация при охлаждении;
- прессование из твердой фазы с последующим дроблением брикетов до фракций необходимого размера;
- агломерацией порошков из смеси жидкой и твердой фаз с последующим окатыванием агломератов и упрочнением связей между частицами при удалении жидкой фазы;
- конденсацией из газообразной фазы с образованием твердых гранул;
- осуществлением химической реакции из смеси жидкой и газообразной фаз;
- осуществлением химической реакции из смеси жидкой, твердой и газообразной фаз.

Эффективность процесса гранулирования зависит от механизма гранулообразования, который зависит от способа грануляции и применяемого технического оборудования. В соответствии с этим, классификация методов гранулирования выглядит следующим образом:

- окатывание (представляет собой получение гранул путем агломерации либо наслаивания частиц);
- диспергирование жидкости в свободный объем или нейтральную среду (образование и кристаллизация капель жидкости при охлаждении в воздухе, масле и т.п.);
- получение брикетов путем прессования сухих порошков, затем дробление на гранулы заданного размера;
- диспергирование жидкости на поверхность частиц во взвешенном состоянии (кристаллизация тонких пленок на поверхности частиц);
- чешуирование (охлаждение жидкости на инородной поверхности);
- формование или экструзия (продавливание пастообразной массы через отверстия) [76].

1.4.1 Гранулирование порошковых смесей – эффективный подход получения композиционных и керамических материалов в режиме горения

При использовании гранулированных составов обеспечивается дегазация исходных реагентов в процессе горения благодаря высоким температурам, характерным для СВС и отсутствию гидродинамических затруднений для отвода выделяющихся примесных газов. В результате происходит стабилизация процессов горения. В работе [77] исследовалось влияние грануляции на горение эквимольной смеси Ni+Al: при синтезе из порошковой смеси, горение происходило в режиме пульсации (по смеси стационарно распространяется слабосветящийся плоский фронт, за ним, то отставая, то догоняя движется второй фронт догорания). После грануляции смесь Ni+Al стала гореть по-иному: пульсирующий режим сменился на равномерный единый фронт. Таким образом, гранулирование привело к стабилизации режима горения смеси Ni+Al.

Исследование горения гранулированных составов решает не только практические задачи, но и позволяет провести фундаментальный теоретический анализ процессов. При горении гранулированных смесей меняется иерархия масштабов: для порошков существует две иерархии (размер реакционной ячейки-

размер самого крупного реагента (микро), размер всей засыпки (макро)); для гранулированных смесей три (размер самого крупного реагента (микро); размер гранул, значительно больше размера самого крупного реагента, при этом намного значительно меньше размеров засыпки (мезо); размер всего образца (макро).

Также среди особенностей СВС можно выделить плавление легкоплавкого компонента в процессе синтеза, который растекаясь обеспечивает равномерное распределение и диспергирование исходных реагентов. Однако при синтезе из порошковых смесей с металлической связкой получаются прочные спеки-агломераты, размол которых значительно затрудняет получение конечного продукта. В ходе размола возможно загрязнение мелющими телами, что в свою очередь приводит к необходимости организации дополнительной стадии производства-отчистки, отмывки от мелющих тел. Исходом вышеописанных недостатков СВС может быть то, что потенциальный производитель отдаст предпочтение другим способам синтеза продуктов.

Однако, гранулирование позволяет решить не только проблему отсутствия стабильности получаемого продукта, но и затруднения с размолем полученных спеков. В ранних работах [78 – 81] было показано, что гранулированные смеси не сплавляются и не спекаются между собой, сохраняют свои размеры, и, после синтеза, спек разделяется на гранулы. Таким образом, СВС из гранулированных смесей является перспективным, энергоэффективным, технологически выгодным путем получения композиционных порошков для различных применений, и, прежде всего, для использования в качестве сырья для газотермического напыления.

1.5 Композиционные материалы

Композиционные материалы (КМ) – представляют из себя класс материалов, с неоднородной сплошной структурой, состоящей из двух или более компонентов, которые можно подразделить на армирующие элементы, которые обеспечивают необходимые механические характеристики материала, и матрицу, обеспечивающую совместную работу армирующих элементов. Механическое

поведение композита зависит от соотношения свойств армирующих элементов и матрицы, а также от прочности связи между ними. Эффективность и работоспособность материала зависят от правильного выбора исходных компонентов и технологии их совмещения, призванной обеспечить прочную связь между компонентами при сохранении их первоначальных характеристик. Результатом совмещения армирующих элементов и матрицы является комплекс свойств композита, не только отражающий исходные характеристики его компонентов, но и включающий свойства, которыми отдельные компоненты не обладают. В частности, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композитах, в отличие от металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик вязкости разрушения [82].

Матрица придает требуемую форму изделию, влияет на создание свойств композиционного материала, защищает арматуру от механических повреждений и других воздействий среды. В качестве матриц в композиционных материалах могут быть использованы металлы и их сплавы, полимеры органические и неорганические, керамические, углеродные и другие материалы. От природы матрицы зависят физико-химические, эксплуатационные и технологические свойства материала. Свойства матрицы определяют технологические параметры процесса получения композиции и ее эксплуатационные свойства: плотность, удельную прочность, рабочую температуру, сопротивление усталостному разрушению и воздействию агрессивных сред. Армирующие или упрочняющие компоненты равномерно распределены в матрице. Они, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью и модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу. Композиционные материалы, содержащие два и более наполнителя, называются полиармированными [83].

Преимущества композиционных материалов:

- ✓ высокая удельная прочность;
- ✓ высокая жёсткость (модуль упругости 130-140 ГПа);
- ✓ высокая износостойкость;

- ✓ высокая усталостная прочность;

Из КМ возможно изготовить различные конструкции, причём, разные классы композитов могут обладать одним или несколькими из вышеперечисленных преимуществ.

Наиболее частые недостатки композиционных материалов:

- высокая стоимость;
- анизотропия свойств;
- необходимость специального дорогостоящего оборудования и сырья, а, следовательно, развитого промышленного производства и научной базы.

Композиционные материалы представляют собой сочетание двух и более химически разнородных материалов с четкой границей раздела между ними. По структурным признакам композиты подразделяются на три основные группы: волокнистые, дисперсные и слоистые. Их схемы представлены на рисунке 1.7

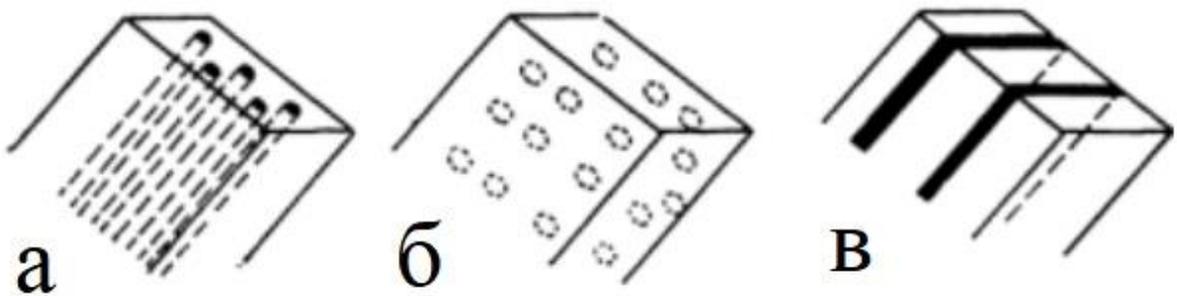


Рисунок 1.7 – Композиты: 1 – волокнистые, 2 – дисперсные, 3 – слоистые

Волокнистые конструкционные материалы состоят из волокон одного компонента, распределенных в другом компоненте (матрице).

Дисперсные конструкционные материалы, состоящие из частиц одного или более компонентов, распределенных в матрице, и образующие механическую смесь.

Слоистые композиционные материалы, состоящие из двух или более слоев различных компонентов. К ним можно отнести и биметаллы.

Для волокнистых и слоистых композиционных материалов характерно то, что несущим элементом является армирующее волокно, проволока, фольга (фаза-

упрочнитель). Армирующие элементы имеют высокую прочность, довольно высокий модуль упругости и сравнительно низкую плотность.

В дисперсноупрочненных материалах несущим элементом является матрица, в которой с помощью множества ультрадисперсных, не растворяющихся частиц однородной дислокационной структуры создается эффективное торможение дислокаций вплоть до температуры начала плавления.

В волокнистых композициях матрица скрепляет волокна или другие упрочняющие элементы в единый монолит, обеспечивая защиту от повреждений. Матрица передает нагрузку на волокна, при этом, в случае разрушения отдельных волокон, перераспределяет напряжения. Стоит отметить, что механические свойства матрицы определяют характер поведения материала при сдвиге, сжатии, усталостном разрушении.

Особенностью волокнистой композитной структуры является равномерность распределения высокопрочных и высокомодульных волокон в пластичной матрице. Содержание данных волокон может колебаться от 15 до 75 % (об.). При этом в дисперсноупрочненных материалах оптимальное содержание дисперсной фазы варьируется от 2 до 4 % (об.).

В дисперсноупрочненных материалах, применяемых чаще всего для работы в условиях высоких температур, компоненты подбираются с позиции минимального взаимодействия между собой.

Волокнистые, слоистые и дисперсноупрочненные материалы принято относить к термодинамически неравновесным системам. Только эвтектические композиции в виду специфических условий кристаллизации являются термодинамически равновесными [84].

Получение композиционных порошков

Способы получения композитных порошков делятся на две группы: непосредственное получение (первичные способы) и модифицирование имеющихся порошков (вторичные способы).

Первая группа способов обеспечивает формирование частиц порошка непосредственно в ходе процесса: механическое измельчение, синтез, в т.ч. метод СВС. Ко второй группе относятся: плакирование и конгломерирование.

Плакированная частица представляет собой ядро, покрытое другим материалом: частица конгломерата сформирована из множества частиц разнородного материала, причем между дисперсностью компонентов такого порошка может существовать большая разница (гетеродисперсные конгломераты) или же не существовать вовсе (гомодисперсные конгломераты).

Плакирование порошков

Плакирование – это осаждение слоя покрытия на поверхности частиц дисперсного материала с использованием химических и физических процессов.

Процесс плакирования осуществляется следующими способами:

- диффузионным насыщением из твердой фазы (например, борирование частиц порошка MoS_2);
- совместным распылением расплава со взвешенной твердой фазой (например, карбид вольфрама в расплаве Ni-Cr-B-Si-сплава);
- автоклавным восстановлением из растворов солей водородом (например, осаждением Ni на Al, Co, WC);
- химическим способом, используя реакцию замещения (например, осаждение Ni на Al);
- химическим восстановлением из растворов солей гипофосфитом, или гидразином (например, осаждение Ni, Cu, Co на частицы металлов и неметаллов);
- электролизом (например, осаждение Ni, Cu и других металлов на поверхность металлических и металлизированных частиц);
- термическим разложением карбониллов (например, осаждение Ni на Al, WC, Al_2O_3 , графит, BN и др.);
- в вакууме, испарением при термическом или электронно-лучевом нагреве (например, осаждение Al на ZrO_2).

Конгломерирование

Образование конгломератов из двух, чаще из многих, частиц также является способом получения композитных порошков.

При конгломерировании порошков связи между частичками различных компонентов формируются на основе использования физических и физико-механических процессов.

Конгломераты частиц могут быть образованы следующими методами:

- с использованием органических и неорганических смазок (например, Al с Ni, Al с NiCr, Al₂O₃; TiO₂ и др.);
- спеканием механических смесей с последующим измельчением;
- совместной деформацией (например, прокаткой механических смесей с последующим измельчением).

Конгломерирование дисперсных материалов приобретает преимущественное развитие, поскольку возможно создавать композиции на основе комбинаций практически любых элементов.

Технологические варианты этого метода отличаются простотой и экономичностью.

Стоит отметить, что многие вопросы, касающиеся СВС композиционных материалов из гранулированных смесей, остаются открытыми. Как поведут себя гранулированные составы с металлической связкой в процессе синтеза, какой эффект будет получен при размоле, какое влияние оказывает органическая связка на закономерности горения и состав получаемых продуктов, на что стоит обратить внимание при решении вопросов о масштабировании процессов, в том числе касательно безопасности и другие вопросы, на которые необходимо ответить.

Для ответов на вышеперечисленные вопросы в данной работе были поставлены следующие **задачи**:

- изучить закономерности горения гранулированных смесей (Ti+C)-xNi при варьировании добавки Ni в смеси;

- изучить влияние добавки различного количества Ni и спутного потока газа на фазовый состав продуктов синтеза в системе (Ti+C)-xNi;
- экспериментально исследовать закономерности горения гранулированных смесей и разработать физическую модель влияния добавки поливинилбутираля (ПВБ) на режимы горения;
- разработать экспериментально – теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле;
- изучить влияние добавки различного количества ПВБ на фазовый состав и динамику размола продуктов синтеза в системе (Ti+C)-xNi;
- с помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучить влияние различных металлических связок (Ni, NiCr) и потока газа на микроструктуру гранулированных смесей (Ti+C)-xNi, Ti-Cr-C;
- изучить закономерности горения гранулированных смесей Ti-Cr-C при варьировании металлических связок (Ni, NiCr) в смеси;
- исследовать закономерности горения гранулированных смесей Ti-Cr-C с металлической связкой при варьировании добавки поливинилбутираля (ПВБ);
- изучить влияние добавки различного количества ПВБ на фазовый состав и динамику размола продуктов синтеза смесей Ti-Cr-C с металлической связкой.

ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Исходные реагенты

Для проведения исследований в экспериментах по горению порошковых и гранулированных смесей были использованы следующие исходные вещества, список которых с описанием характеристик приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных реагентов, применяемых в диссертационной работе

Реагент	Марка	Обозначение в работе	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	< 34 мкм	< 54 мкм
Титан	ПТМ	ПТМ (110)	< 61 мкм	< 107 мкм
Титан	ПТМ	ПТМ (170)	< 105 мкм	< 169 мкм
Сажа	П-803	П-803	< 2,5 мкм	< 4 мкм
Никель	НПЭ-1	НПЭ-1	< 100 мкм	< 150 мкм
Нихром	X20H80	X20H80	< 75 мкм	< 142 мкм
Нихром	X40H60	X40H60	< 88 мкм	< 157 мкм
Поливинилбутираль				
Спирт этиловый технический 95%				

Для выяснения влияния морфологии порошка на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза использовались порошки Ti марки ПТМ трех партий, обозначенные в работе ПТМ (50), ПТМ (110) и ПТМ (170) в соответствии с размерами частиц порошка, приведенными в таблице 2.1 (колонка до 90% масс.). Микроструктура частиц титана, использованных в работе, была исследована на сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss, результаты приведены на рисунке 2.1.

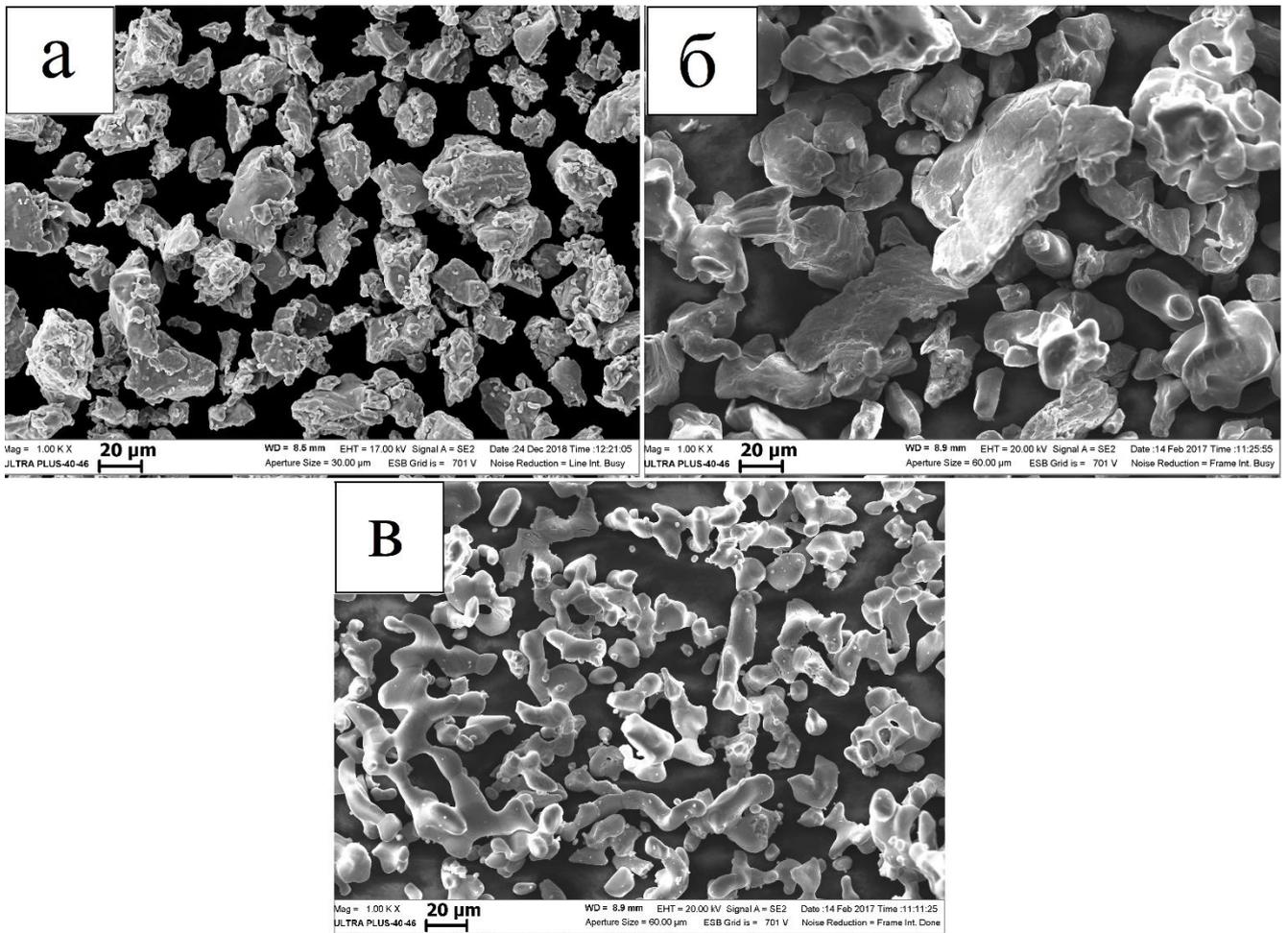


Рисунок 2.1 – микроструктура Ti ПТМ (50) – (а), ПТМ (170) – (б) и ПТМ (110) – (в)

Частицы Ti ПТМ (170), имели более плоскую форму, с менее развитой поверхностью. Распределение частиц по размерам определяли на анализаторе частиц MicroSizer-201.

Из этих порошков получали смеси, отличающиеся скоростью горения: более быстро горящие (смеси на основе титанов ПТМ (50), ПТМ (110), и с меньшей скоростью горения (смеси на основе титана ПТМ (170)).

2.2 Гранулирование

В данной работе для гранулирования исходная порошковая смесь смешивалась с клеевым раствором. Следовательно, необходимо было подобрать клеевой состав для гранулирования.

Для проведения гранулирования был выбран в качестве органической связки-клея поливинилбутираль. Формула поливинилбутирала показана на рисунке 2.2.

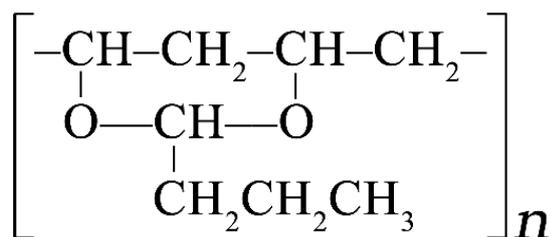


Рисунок 2.2 – Химическая формула поливинилбутираля

При анализе и выборе вещества для гранулирования выбор был связан со следующими достоинствами поливинилбутираля:

- ✓ цена и доступность связки;
- ✓ в качестве растворителя используется этиловый спирт (в отличии от других растворителей, например, Р-646, на основе ацетона, работа с этиловым спиртом более безопасна в виду меньшей токсичности);
- ✓ среди выгодных для нас характеристик, можно отметить температуру разложения (150-250 °С) связки. Низкая температура разложения, сравнительно с характерными температурами реакций в волне горения (~ 2000 °С), должна обеспечить разложение и удаление продуктов в зоне прогрева;

Для гранулирования были использованы следующие инструменты, приспособления и оборудование:

- лабораторный грохот;
- сита различных размеров 0,2-2 мм;
- весы лабораторные ВК-600;
- чаши лабораторные;
- лопатки лабораторные;
- приспособления для контролируемого введения раствора поливинилбутираля в шихту (шприцы, пипетки).

Для равномерного смешивания порошков использовали смеситель гравитационного действия типа «пьяная бочка».

Для получения клеевого раствора поливинилбутираль смешивали с 95% этиловым спиртом, количество спирта и ПВБ варьировали в зависимости от необходимой концентрации ПВБ. Концентрации растворов были подобраны

экспериментально-опытным путем. В данной работе использовали концентрации 4% и 10 % масс. поливинилбутираля. Также проводили гранулирование без ПВБ, т.е. чистым спиртом, для определения влияние органической связки на закономерности горения и фазовый состав продуктов. При гранулировании фиксировали массу партии порошка и объем вводимого в него раствора. Далее по известной концентрации раствора, массе партии порошка и объему введенного раствора производили расчет количества ПВБ в гранулах. В данной работе величина остаточного ПВБ в гранулах варьировалась от 0 до ~2 % масс.

Процесс получения гранул состоит из нескольких стадий.

На первой стадии получения смеси для проведения экспериментов проводилось смешивание порошков исходных компонентов в смесителе, указанном выше в тексте. Исходную смесь засыпали с шарами в бак смесителя, в соотношении 1:1 (масса шаров к массе смешиваемой порошковой смеси). Время смешивания составляло 4-5 часов (подобрано опытным путем). Фотография порошковой смеси после смешивания представлена на рисунке 2.3.

На второй стадии происходит введение раствора поливинилбутираля в шихту: в лабораторную чашу засыпали шихту, затем вводили определенное количество раствора. Далее все вымешивали с помощью лопатки до однородного состояния.

На следующем этапе пастообразную смесь протирали через сито, установленное на лабораторном грохоте (сито использовали 1,25 мм либо 1,6мм, в зависимости от необходимого размера гранул). Затем производили окатывание полученных гранул на горизонтальной поверхности, для придания сферической формы и исключения склеивания в крупные агломераты.

Четвертой стадией было высушивание на воздухе в течении 4-5 часов. Фотография готовых гранул приведена на рисунке 2.4.

В завершении производили рассев полученных гранул на необходимые фракции. Схематично процесс гранулирования показан на рисунке 2.5.

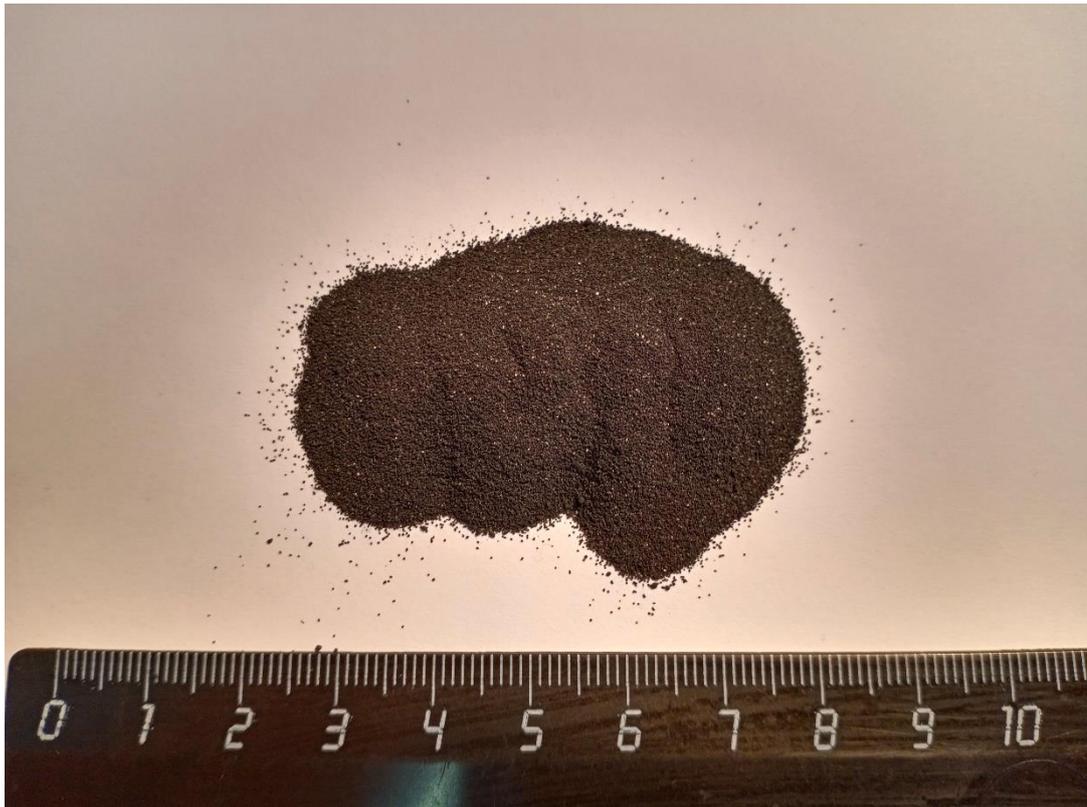


Рисунок 2.3 – Порошковая смесь после смешения

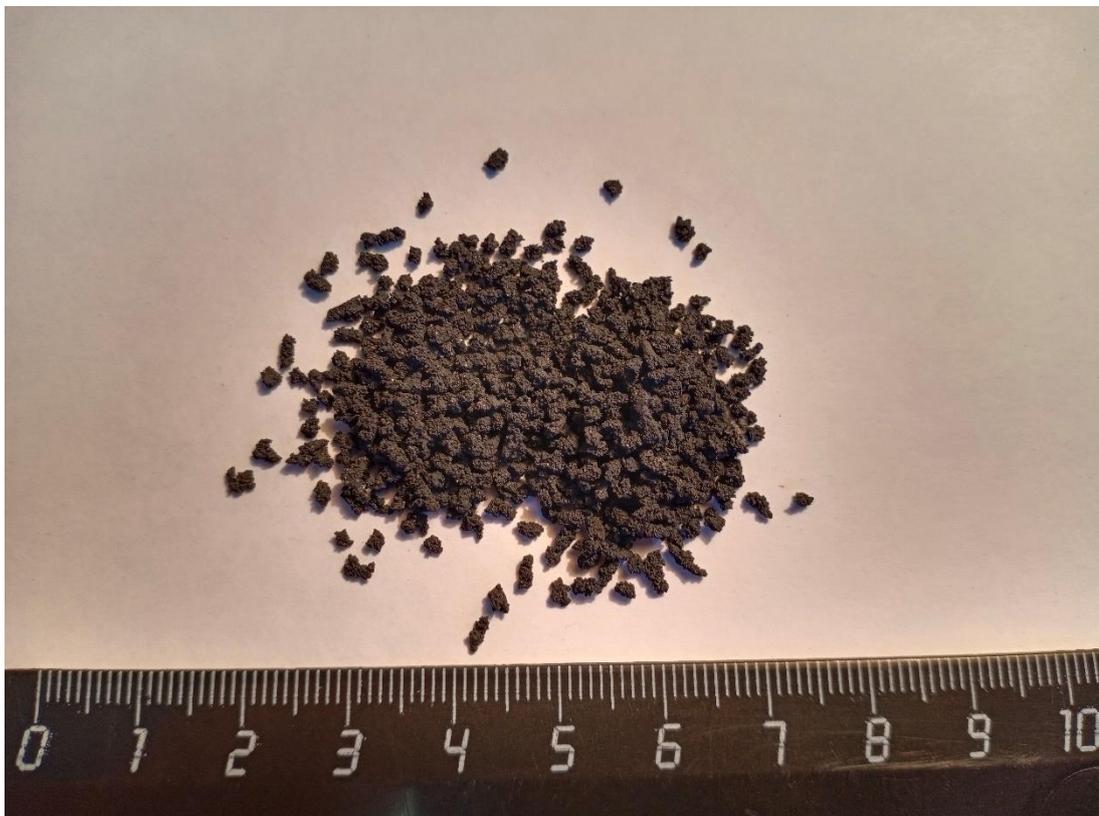


Рисунок 2.4 – Полученные гранулы после сушки на воздухе



Рисунок 2.5 – Схематическое изображение стадий гранулирования

2.2.1 Гранулирование без поливинилбутираля, получение гранул различных размеров

Часть диссертационной работы посвящена исследованию влияния количества поливинилбутираля в смеси на закономерности горения, фазовый состав синтезируемых продуктов. Для оценки влияния ПВБ были разработаны несколько оригинальных подходов. Для того, чтобы исключить воздействие ПВБ на фронт горения использовали следующий подход:

- гранулирование чистым спиртом, без ПВБ. Гранулирование без ПВБ подходит для решения научных задач, установления закономерностей горения, т.е. проведения малого количества экспериментов, для серийного, масштабного получения подход не годится, так как гранулы без клея получаются хрупкими, ограничивается транспортировка, пересыпание гранул.

Часть диссертационной работы была посвящена исследованию влияния размеров гранул на закономерности горения. Для данных исследований было необходимо получить гранулы разных размеров. В экспериментах использовались

гранулы фракций: 0,4-0,8; 0,8-1,2; 1,4-2 мм, а также фракции 0,6-1,6 мм (большая часть работы сделана на фракции 0,6-1,6 мм). Для расчетов за размер гранул принималось среднее значение диаметра в каждой фракции: $d = 0,6$; 1 ; $1,7$ мм и $d = 1,1$ мм, соответственно. Для получения гранул фракции 0,6-1,6 мм при грануляции смесь протиралась через сито 1,25 мм, для крупных (1,4-2 мм) применяли сита 1,6 мм.

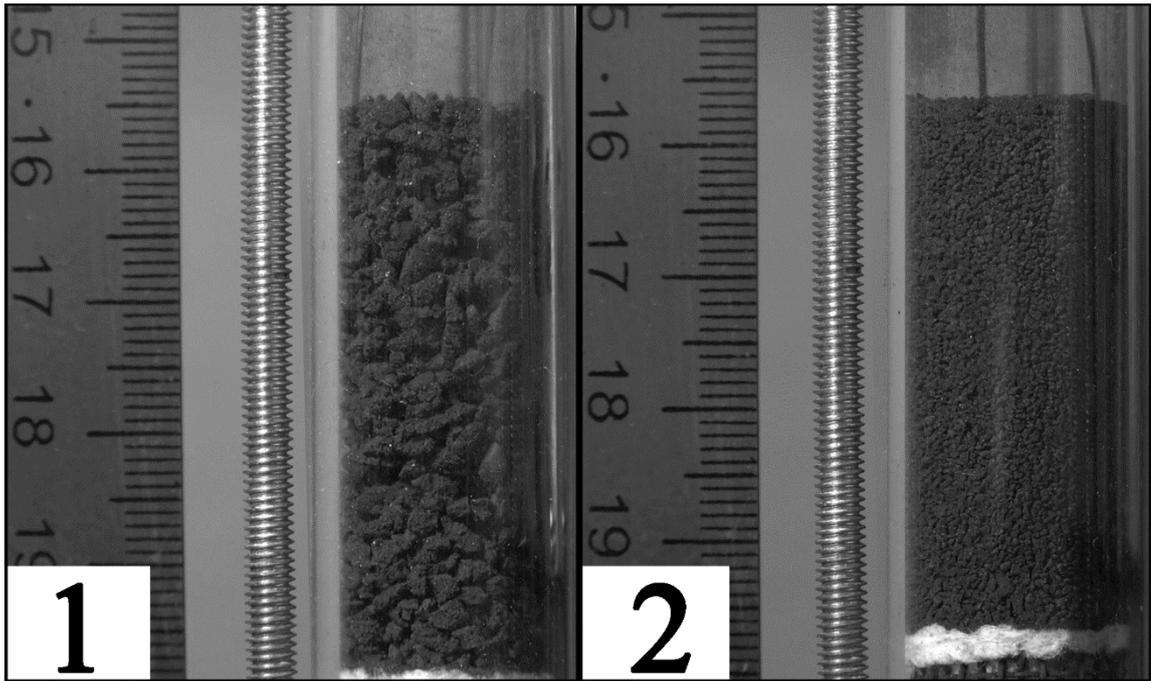


Рисунок 2.6 – Фотографии шихты из гранул фракции 1,7 мм (1) и 0,6 мм (2) перед проведением синтеза

2.3 Измерение плотности гранул

Для теоретических расчетов в исследовании возникла необходимость определения как насыпной плотности гранулированной смеси, так и отдельных гранул. Насыпную плотность считали по известным геометрическим параметрам кварцевых трубок, используемых в экспериментах, и массе засыпаемой шихты. Для измерения плотности отдельных гранул применяли объемный способ-величину плотности вычисляли по изменению объема контрольного вещества после помещения в нее определённой массы гранул. Контрольными веществами были дистиллированная вода и мелкодисперсный порошок корунда (Al_2O_3) (рисунок 2.7).

Алгоритм измерений был следующим:

- в лабораторную измерительную мензурку засыпали предварительно взвешенные гранулы;
- добавляли определенное количество контрольного вещества (вода/корунд) и фиксировали значение полученного суммарного объема;
- из значения суммарного объема вычитали объем контрольного вещества, получая объем гранул, затем, зная массу засыпанных гранул, вычисляли плотность самих гранул.

Для удаления воздуха, измерительную мензурку с измеряемой смесью устанавливали на лабораторный грохот на 20 минут.

Для оценки возможной погрешности, проводили измерения, в которых дистиллированная вода была заменена на мелкодисперсный порошок корунда (~50мкм). Для полного заполнения пор корундом, мензурку со смесью устанавливали на лабораторный грохот на 60 минут.

Полученные двумя способами результаты отличались не более чем на 5%.

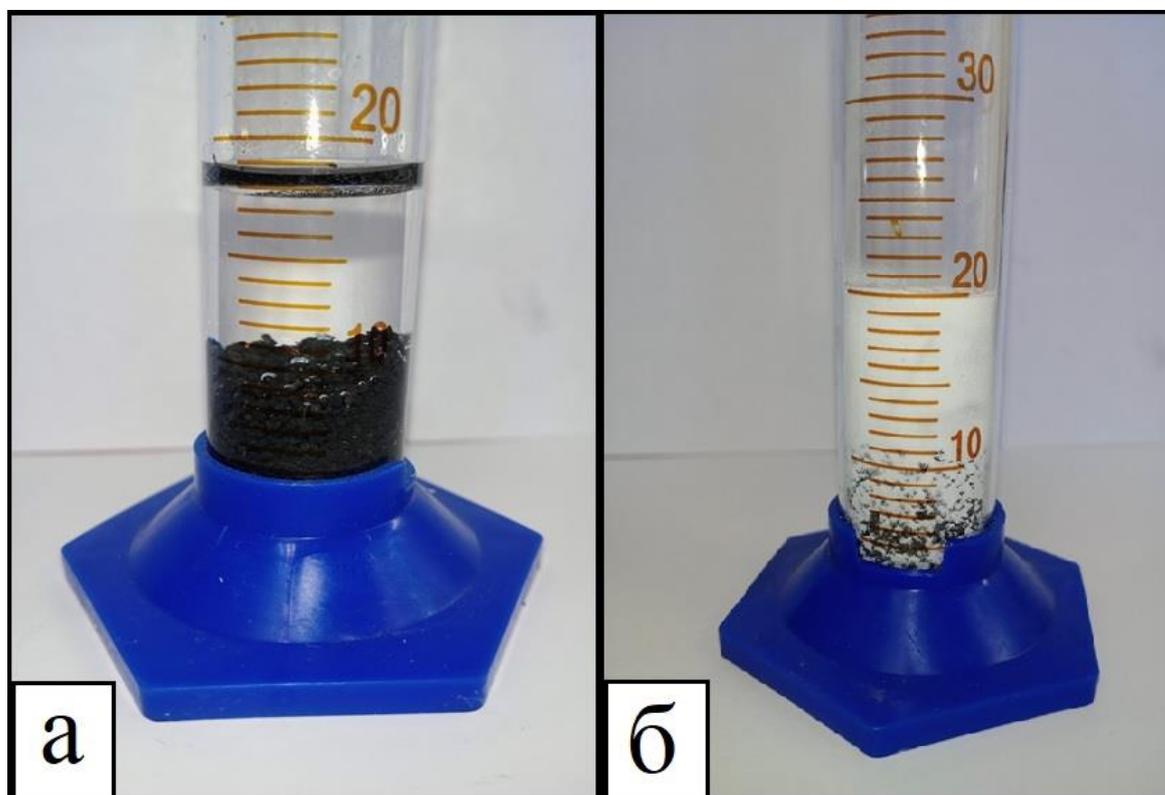


Рисунок 2.7 – Измерение плотности гранул

а – «влажный» метод, б – «сухой» метод

2.4 Описание экспериментальной установки для изучения процесса горения

Исследования проводились на оригинальной экспериментальной установке, схематически представленной на рисунке 2.8.

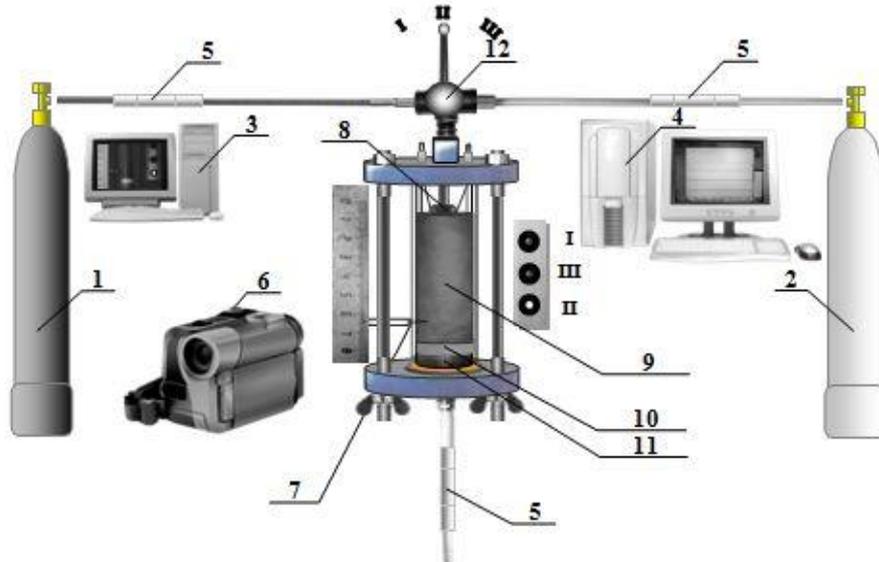


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки

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- термопара из вольфрам-рения 5/20, 8 – вольфрамовая спираль 9 – шихта, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – трехпозиционный позиционный переключатель, позволяющий менять как баллон, из которого осуществляется продувка газом (положение I – азот; II – аргон), так и отключать подачу газа (положение III) в реакционную камеру

Установка состоит из реактора, системы подвода и отвода газов, в которую интегрированы датчики расхода и давления, для непрерывного контроля данных параметров. Для записи данных с датчиков на персональный компьютер, для последующей обработки, используется АЦП фирмы QMBox. Для фиксации процессов горения установлена видеокамера. Фотография экспериментальной установки приведена на рисунке 2.9.

Установка позволяет проводить синтез при спутной фильтрации потоком газа, фиксировать параметры расхода и давления, при необходимости возможно измерение температуры горения, с помощью термопар. Давление газа ограничивали 2 атмосферами, исходя из соображений безопасности: при данном давлении, в случае разрыва магистрали либо реакционного сосуда, невозможно образование ударной волны [85].

Экспериментальная работа велась по следующему алгоритму: шихта (9) (порошок либо гранулы) засыпалась в кварцевую трубку (внешний диаметр 20 мм, высота 90 мм, толщина стенок 2 мм), в нижнюю часть которой был вставлен цилиндр из металлической сетки (11), с впрессованной внутрь минеральной ватой высотой 10-12 мм (10); при проведении опытов в спутном потоке газа, для исключения плавления ваты и уплотнительных соединений реактора, дополнительно на минеральную вату насыпался слой корунда высотой 5 мм (фракции 1 мм). Переключением трехпозиционного регулятора газа (12) производили выбор режима синтеза: в потоке азота/аргона/без потока. К переключателю подключена панель светодиодных индикаторов, которая информирует о положении регулятора. Установлена панель таким образом, чтобы ее было видно на видеозаписи процесса. Для фиксации параметров расхода и давления, на входе и выходе реактора вмонтированы датчики производства «Метран» (5). Данные от датчиков (5), термопары (7) и панели светодиодов через модульную измерительную систему QMBox (модуль QMS10, 14 бит, 400 кГц, 16 дифференциальных, модуль QMS301, АЦП серии «S» для измерения тока, 12 бит, 250 Гц на канал, АЦП серии «S» для опроса термопар, 12 бит, 250 Гц на канал) в режиме реального времени доставляются на персональный компьютер (4). Инициация процесса синтеза реализована с верхнего торца засыпки, путем подачи электрического импульса на спираль (8). Процесс проведения экспериментов фиксировался с помощью видеокамеры SONY FDR AX-700, скорость съемки 100-250 кадров/с (6).

Перед синтезом исходная смесь продувалась потоком аргона для того, чтобы исключить усадку в процессе горения и получения стабильных результатов. При

предварительном продуве фиксировались данные с датчиков расхода и давления для последующего расчета газопроницаемости шихты.



Рисунок 2.9 – Фотография экспериментальной установки

При расчете газопроницаемости смеси использовали следующее выражение [85]

$$k = \frac{2P_1\mu QL}{S(P_1^2 - P_2^2)} \quad (2.1)$$

где k - коэффициент газопроницаемости, Дарси, Q – объемный расход газа, $\text{см}^3/\text{с}$ при атмосферном давлении, L – высота засыпки, см , S – площадь поперечного сечения кварцевой пробирки, см^2 , P_1 – давление газа у верхнего торца образца, атм. , P_2 – давление газа у нижнего торца образца, атм. , μ – вязкость газа, спз .

Для измерения давления использовали датчики «Метран 55 ДИВ, модель 535», предварительно была проведена тарировка. Измерение расхода производили датчиками марки AWM5104VN, которые также прошли тарировку.

Данные с датчиков расхода и давления, полученные в ходе проведения экспериментов, синхронизируются с видеозаписями и позволяют получать значения давлений и расходов газов в конкретный момент времени.

В работе использовали газы аргон, азот марки чистый. Процедуры взвешивания проводили с использованием весов марок Acom Jw-1 и ВК-600 с точностью показаний $\pm 0,01$ г.

2.5 Методы анализа синтезированных материалов

Исследование полученных конденсированных продуктов синтеза проводили с использованием методов рентгенофазового (РФА), электронномикроскопического и химического анализа. Микроструктура исходных порошков и конденсированных продуктов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments, позволяющем исследовать форму и размер частиц с разрешением до 2 нм с фиксацией полученных изображений в электронном виде. РФА проводили на порошковых дифрактометрах ДРОН-3М и ARL X'TRA на медном излучении. Прибор ДРОН-3М предназначен для решения исследовательских и прикладных задач рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа с определением по дифракционным данным широкого спектра структурных параметров материалов – качественный и количественный анализ, степень кристалличности, размер ОКР и т.д. Современный порошковый дифрактометр ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific сконструирован по принципу вертикальной тета-тета геометрии Брэгга-Брентано, обеспечивающей эффективную работу с образцами. В твердотельном детекторе рентгеновского излучения применяется эффект Пелтье, что позволяет достигать оптимальных параметров углового и энергетического разрешения без использования фильтров и монохроматоров. Данная технология увеличивает соотношение пик/фон и улучшает разрешение ARL X'TRA.

Аттестация компонентов включает в себя определение: 1) фракционного состава и распределения частиц по размеру по стандартной методике на приборе MicroSizer 201, 2) удельной поверхности (с помощью многоточечного метода БЭТ на приборе Sorbi-M), 3) определение величины газопроницаемости исходной смеси при продуве состава инертным газом (с помощью созданной экспериментальной установки).

Фракционный состав был исследован с применением прибора MicroSizer 201 (позволяет определить весовое распределение частиц размером 0,2-600мкм, разбив диапазон на 40 фракций). Работа прибора основана на методе лазерной гранулометрии. Пример обработанного на приборе распределения частиц по фракциям приведен на рисунке 2.10.

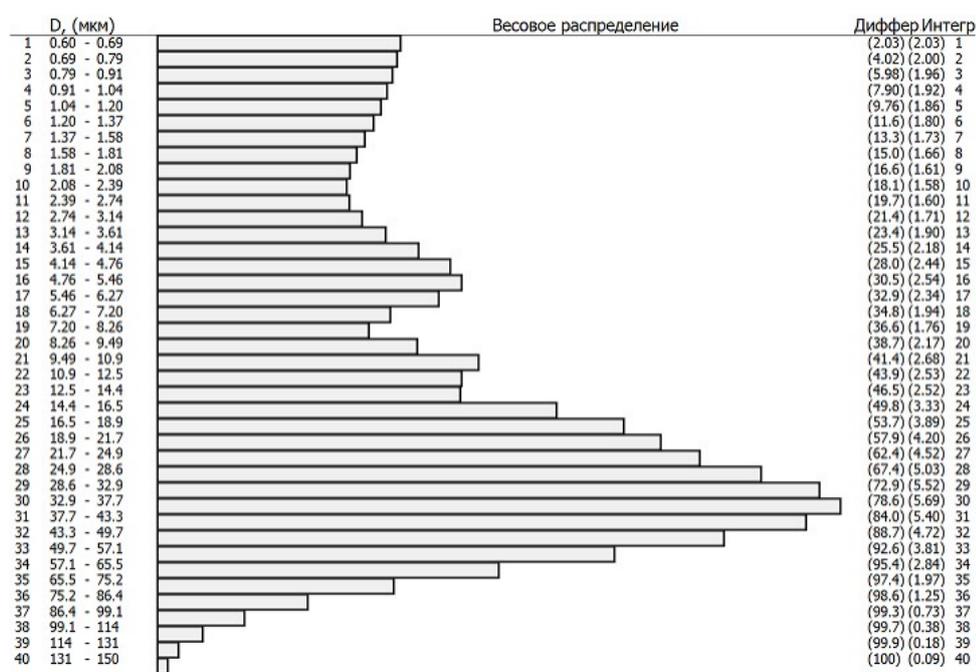


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	1.22	2.80	5.32	10.2	16.6	23.2	30.6	39.1	52.1	150
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %) соответствующих заданным значениям размеров частиц

P, %	0.00	0.00	7.30	16.1	20.9	28.9	39.7	47.4	69.3	88.9
D, мкм	0.30	0.60	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0	15.0	30.0	50.0

Рисунок 2.10 – Весовое распределение частиц смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) + 20% NiCr (масс.) по фракциям после размолла, снятое на анализаторе частиц MicroSizer 201

Содержание азота в продуктах синтеза определяли методом Кьельдаля. Продукты подвергались разложению концентрированной серной кислотой с сернокислым калием, т.н. метод мокрого сплавления. Получившуюся при этом аммонийную соль разлагали концентрированной щелочью и выделяющийся аммиак отгоняли водяным паром в приемник, содержащий борную кислоту. Полученный в результате поглощения аммиака борат аммония титрировали серной кислотой.

2.6 Термодинамические расчеты

Расчеты производились в пакете компьютерных программ «Thermo». Пакет компьютерных программ «ТЕРМО» был разработан для расчета термодинамического равновесия в сложных многокомпонентных гетерофазных системах в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН.

Данная программа включает в себя базу данных термодинамической информации и, непосредственно, компьютерную программу для расчетов равновесия.

Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Метод градиентного спуска заложен в алгоритме минимизации термодинамического потенциала.

В алгоритме, реализованном в данной программе, предполагается, что система может включать в себя до 7 фаз переменного состава (идеальную смесь газообразных компонентов, идеальные и регулярные растворы в жидкой фазе, твердые растворы и т.д.), величину термодинамического потенциала для которых пользователь при желании может задать сам. Исследуемая система может содержать до 10 химических элементов, образующих до 180 различных химических соединений. Следует обратить внимание на то, что термодинамическим параметром задачи могут быть только величина объема (V)

или суммарного давления (P) всех газообразных компонентов системы (эти параметры наиболее подходят для анализа реальных технологических процессов). Для случая, когда число сосуществующих конденсированных фаз равно числу образующих систему химических элементов, парциальные давления газообразных компонентов являются функциями только T. В результате, для каждой величины температуры существует своя предельная величина суммарного давления, которая зависит только от температуры и термодинамических свойств газовой фазы и сосуществующих с ней конденсированных фаз. Кроме расчета характеристик равновесного состава продуктов при заданной температуре (режимы «Equilibrium Regime T,P=Const» и «Equilibrium Regime T,V=Const»), программа «Thermo» предусматривает возможность расчета адиабатической температуры процесса (Tad.) (режимы «Combustion Regime P=Const» и «Combustion Regime V=Const» (см.ниже)), которая определяется на основе решения уравнения сохранения полной энтальпии системы (I). Для случая расчета при V=const., в уравнении сохранения энергии, вместо величины полной энтальпии, используется величина свободной энергии системы. Пример полученного в программе расчета показан на рисунке 2.11.

RESULTS OF CALCULATION		
Volume of gas products	<litres>	0.0000
Pressure of gas products	<atm>	1.0000
Temperature	<K>	2925.3075
Gas products amount	<mol>	6.11E-0011
Products heat capacity	<J/K>	82.0035
Products entropy	<J/K>	180.2290
Products enthalpy	<KJ>	-0.0481
C 1Ti 1	<C>	1.0000
Ni 1	<L>I1	0.3400

F1 - mass port./moles F2 - Exit F3 - Depth of Results Output Right - Edit

Рисунок 2.11 – Результаты расчета по системе (Ti+C)+Ni 25% (масс.)

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ ПРИ СОДЕРЖАНИИ Ni 25% (масс.): ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТИТАНА И ПОТОКА ГАЗА

В данной главе описывается исследование закономерностей синтеза композиционного порошка Ti-C-Ni из гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.). Композиты на основе карбида титана имеют широкий спектр применения ввиду их высокой твердости и износостойкости. Однако, для нивелирования, существующего в данных сплавах недостатка, хрупкости, в них вводится металлическая связка, например, никель [86, 87]. Также, стоит отметить, что металлическая связка необходима в случае применения в области создания защитных покрытий. При синтезе методом СВС из порошковых шихт с металлической связкой получают прочные спеки, размол которых требует больших затрат энергии. Для синтеза (Ti+C)-xNi в данной работе применялись гранулированные смеси вместо порошковых, с целью получить продукты горения в виде гранул диаметром ~ 1 мм, размол которых до порошкообразного состояния менее энергозатратный.

Как было описано в обзоре литературы, СВС обладает рядом особенностей, которые влияют на производительность и качество получаемого продукта. Для того, чтобы оценить стабильность и повторяемость получаемых результатов были проведены эксперименты с различными партиями титана, что позволило исследовать влияние размеров и морфологии частиц титана как на закономерности синтеза, так и фазовый состав получаемых продуктов. Еще одной особенностью процесса синтеза является влияние примесного газовыделения, которое, в соответствии с ККМГ, можно нивелировать избежав образование слоя расплава с большим гидродинамическим сопротивлением. В диссертационной работе применяется гранулирование исходной шихты для исключения возможности образования слоя расплава.

В соответствии с задачами работы были проведены следующие исследования:

– изучено влияние различных морфологий титана ПТМ (110), ПТМ (170) на закономерности горения и фазовый состав гранулированных смесей в системе (Ti+C)-xNi;

– с помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучено влияние металлической связки (Ni) и потока газа (аргона, азота) на микроструктуру гранулированных смесей (Ti+C)-xNi.

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (110)	<61мкм	<107мкм
Титан	ПТМ	ПТМ (170)	<105мкм	<169мкм
Сажа	П-803	П-803	<2,5мкм	<4мкм
Никель	НПЭ-1	НПЭ-1	<100мкм	<150мкм
Поливинилбутираль				
Спирт этиловый технический 95%				

Для выяснения влияния морфологии порошка на продукты синтеза использовались порошки Ti марки ПТМ двух партий, обозначенные в таблице 3.1 ПТМ (110), ПТМ (170). Отличие титана ПТМ (110) и ПТМ (170) заключалось в размере и форме частиц. Микроструктура частиц титана, использованных в работе была исследована на сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss, результаты приведены на рисунке 3.1. На снимках видно, что разница заключалась в форме и размере частиц. Характерный размер частиц титана партии ПТМ (170) в среднем в полтора раза больше, чем частиц титана ПТМ (110). Также отличительной особенностью была морфология частиц: частицы титана ПТМ (170) имели плоскую форму с более ровной поверхностью, а отличии от частиц титана

ПТМ (110). Была измерена удельная поверхность обоих порошков: ПТМ (110) 0,59 м²/г; ПТМ (170) 0,35 м²/г [92 – 95].

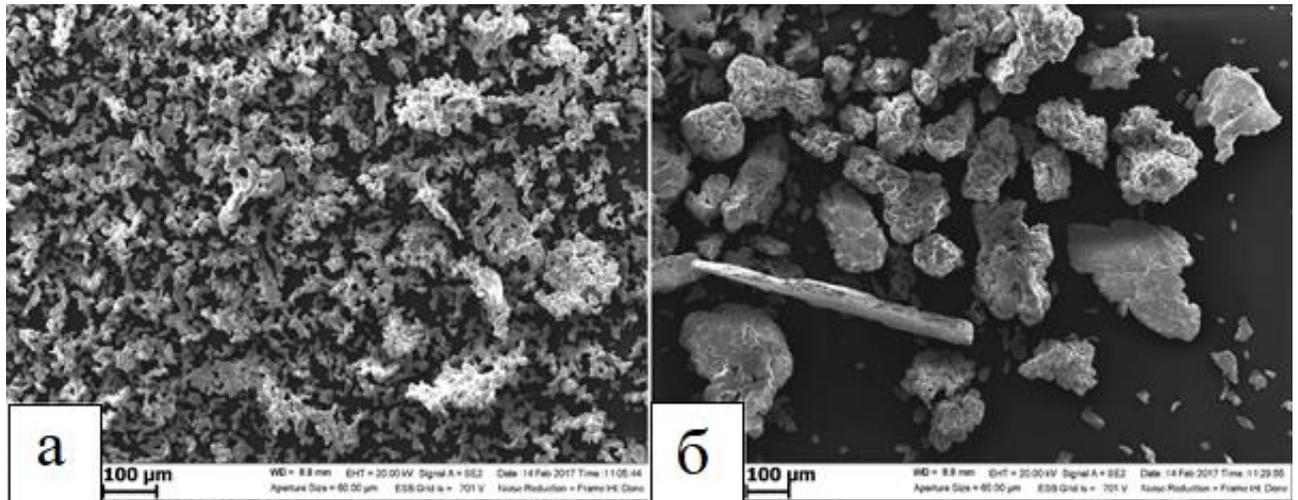


Рисунок 3.1 – Микрофотографии порошков титана партии ПТМ (110) – (а) и ПТМ (170) – (б)

Из этих порошков получали смеси, отличающиеся скоростью горения: более быстро горящие (смеси на основе титана ПТМ (110)) и с меньшей скоростью горения (смеси на основе титана ПТМ (170)).

Эксперименты проводились с использованием гранул размерами 0,63-1,6 мм.

Состав для исследований был выбран с содержанием Ni 25% (масс.) от общей массы смеси, так как данное количество металлической связки обеспечивает прочное соединение матрицы с подложкой при газодинамическом напылении [88].

3.1 Закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из титана ПТМ (110)

При проведении экспериментов было замечено, что горение гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni с титаном ПТМ (110) проходило в два этапа. Первым этапом было прохождение фронта горения, длительностью не более 3 с, второй этап заключался в послесвечении (визуальное разгорание) продуктов, которое продолжалось около 6-8 с (рисунок 3.2).

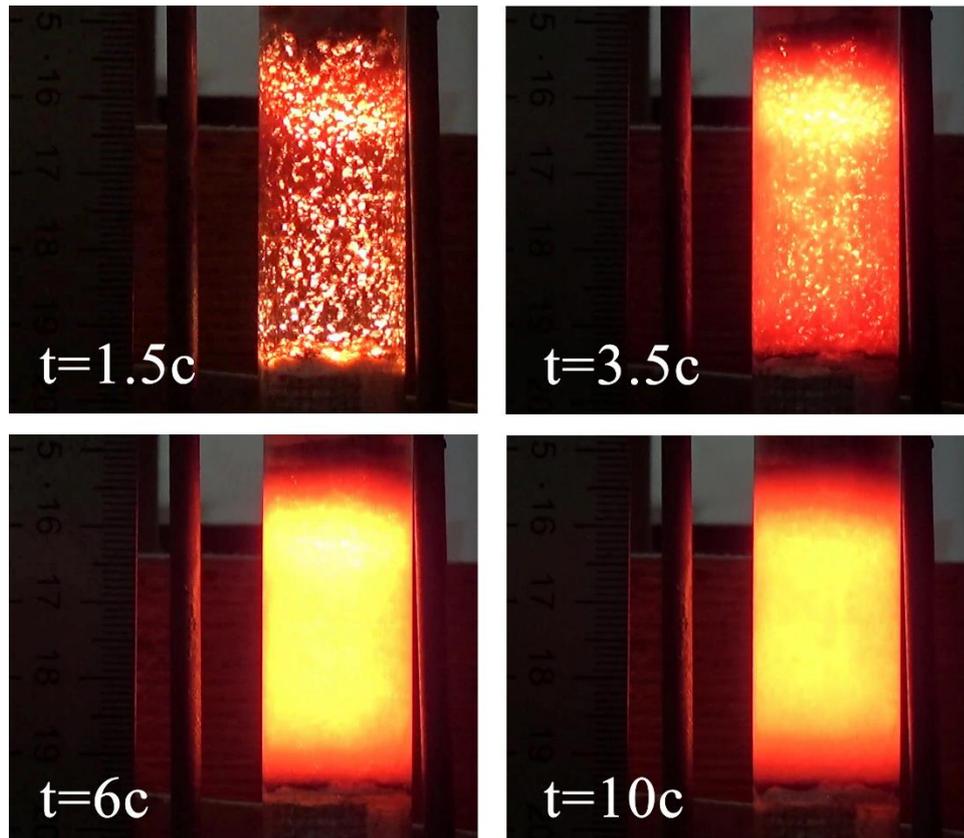


Рисунок 3.2 – Кадры видеозаписи процесса синтеза карбида титана с никелевой связкой из гранулированной смеси с титаном ПТМ (110) в разные моменты времени (указанное время отсчитывается от момента поджига)

Для гранулированных смесей эффект разгорания был обнаружен впервые. Данный эффект наблюдался при горении прессованных смесей $(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ [89]. Была проведена проверка эффекта на порошковой смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ насыпной плотности-послесвечение сохранилось. Объяснить такой характер горения можно, если обратить внимание на температуры плавления компонентов и объем никеля в смеси: никель (температура плавления 1726 К) плавится во фронте горения и растекается по титану (температура плавления 1933 К), создавая препятствие для взаимодействия титана и сажи. Препятствующее действие никеля, выраженное в замедлении горения, было показано на смеси $(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ (масс.) в работе [90]. В процессе горения не весь титан покрывается никелем, а небольшая часть, из-за небольшого объемного содержания Ni в смеси (≤ 8 об. %). Оставшийся титан плавится в волне горения и растекается по саже, образуя при взаимодействии карбид титана. Эта реакция является ведущей в волне горения, т.к. $\text{Ti}+\text{Ni}$ не горит

без предварительного нагрева [60]. За фронтом горения углерод вытесняет никель из расплава с титаном с образованием карбида титана, все это сопровождается выделением тепла, что визуально имеет вид послесвечения, разгорания. По данным РФА конечный продукт, полученный из порошковой и гранулированной смеси, состоит из фаз карбида титана и никеля (рисунок 3.3), что подтверждает термодинамические расчеты [94, 95].

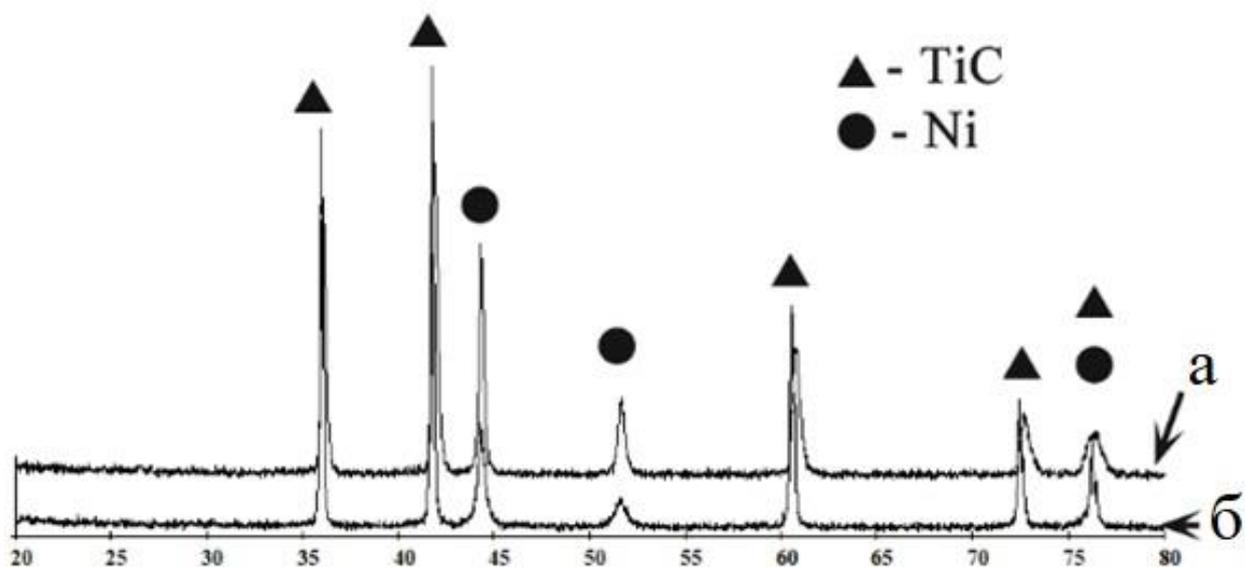


Рисунок 3.3 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) из титана ПТМ (110), а – в потоке азота (перепад давлений 1атм), б – без потока газа

Проведенные эксперименты показали, что, после синтеза, гранулы из смеси (Ti+C)+25% Ni не спекаются и сохраняют свои размеры. После синтеза из порошковой смеси того же состава, образец представляет прочный спек. Полученный результат вновь подтверждает перспективность применения гранулированных смесей для получения композитных порошков, т.к. снижаются энергозатраты на размол и загрязнение мелющими телами.

Была исследована микроструктура полученных гранул, результаты приведены на рисунке 3.4.

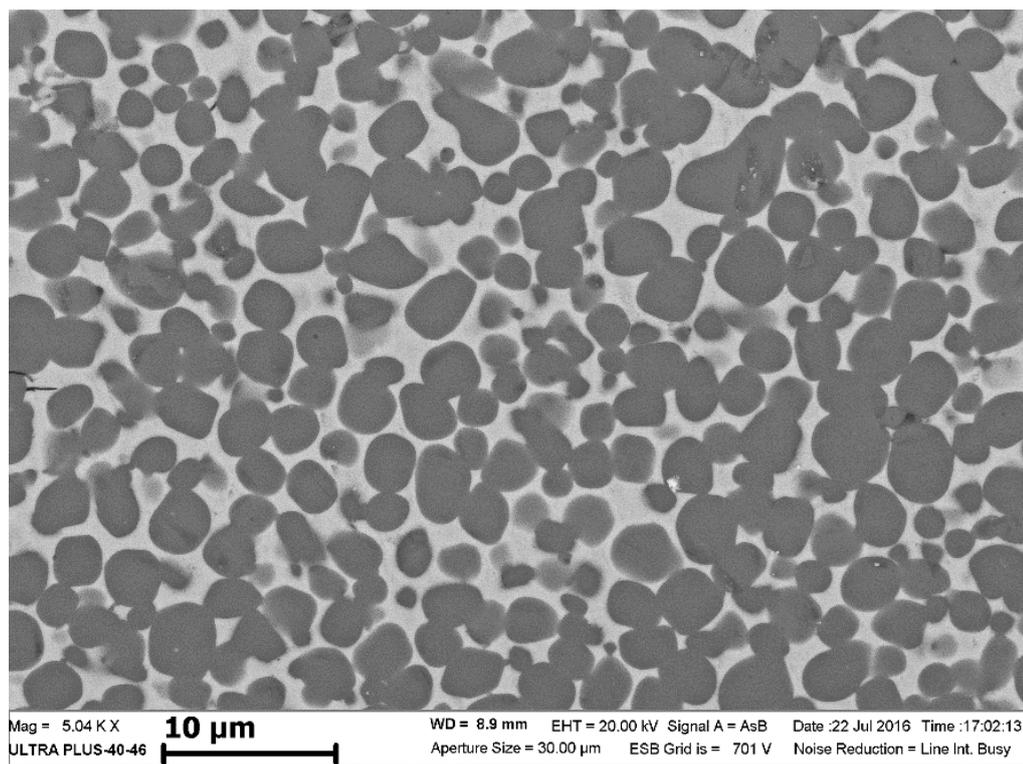


Рисунок 3.4 – Микроструктура гранулы Ti+C+25%Ni (масс.) после синтеза (светлые области – никель, темные – карбид титана)

Анализ показал, что средний размер зерен карбида титана составляет 2 - 4 мкм, тогда как исходный размер частиц титана ~70 мкм. Из этого можно сделать вывод, что в процессе синтеза происходит диспергирование частиц титана, а никелевая связка не позволяет расти зернам карбида после синтеза. Следует отметить, что никелевая связка, хотя ее объемное количество невелико, распределена по грануле равномерно, что является важной характеристикой для применения в газотермическом напылении.

Для оценки влияния спутного потока газа на закономерности горения и фазовый состав были проведены опыты с продувом реактора во время синтеза азотом и аргоном (перепад давлений составлял 1 атм.).

Обработка видеозаписей горения смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) показала, что эффект послесвечения, связанный с никелем, присутствовал как при спутном потоке активного (азот), так и инертного (аргон) газов. Также стоит отметить изменение скорости горения: без потока скорость составляла 27 мм/с, в потоке аргона 36 мм/с, в потоке азота 47 мм/с.

Проведение экспериментов на гранулированной смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ в потоке аргона, приводило к усадке смеси на 30%. Образец после синтеза представлял собой прочный спек, на гранулы не разделялся и его размол был невозможен в лабораторных условиях (рисунок 3.5) [93].

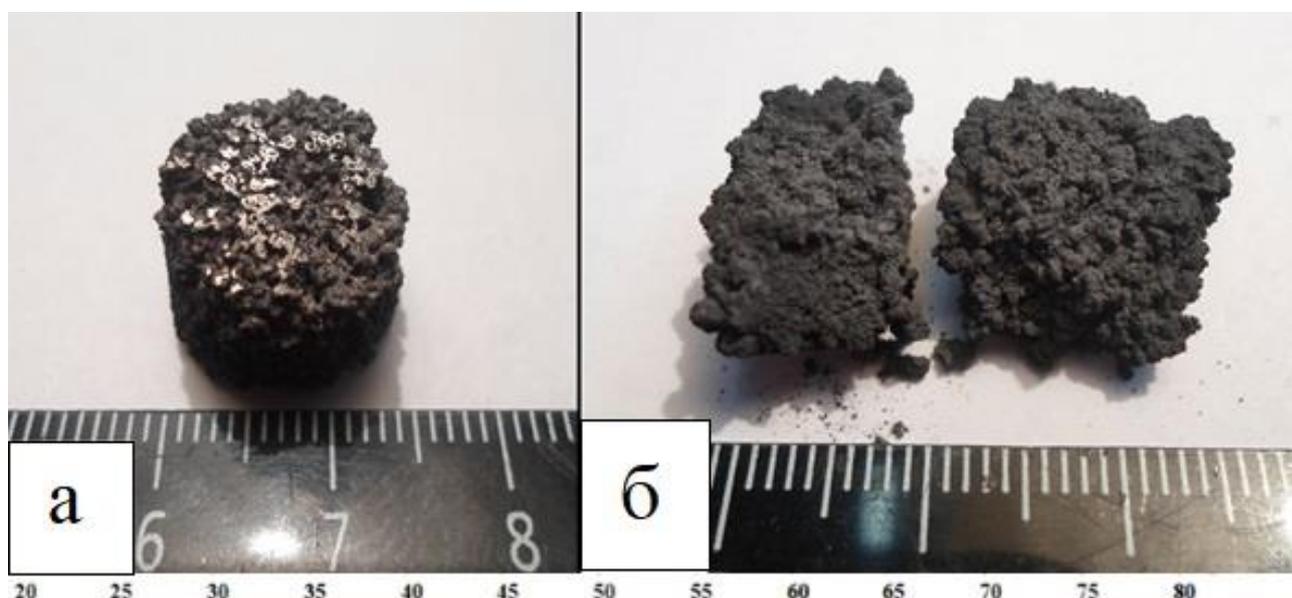


Рисунок 3.5 – Поперечный срез продукта синтеза гранул $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ в потоке аргона – а; излом продукта синтеза гранул $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) в потоке азота – б

Объяснить полученный при продуве инертным газом эффект можно в рамках теории фильтрационного горения (ТФГ). Причиной изменения скорости горения и усадки, влекущей за собой получение спека, является, в рамках ТФГ, повышение температуры синтеза [91]. Из-за повышения температуры горения увеличивается количество жидкой фазы в продуктах, повышается их текучесть, и в сумме это приводит к усадке и спеканию гранул под действием перепада давления [92 – 95].

При сжигании в потоке азота, усадка гранулированного образца составляла 15-20%. Скорость была выше чем в потоке аргона и без потока. Сгоревшие гранулы разделялись, образец был довольно рыхлый, при попытке разрезания крошился, поэтому съемку поперечного среза произвести не удалось. Фотография излома приведена на рисунке 3.5 б.

Расчеты по программе THERMO [96] показывают, что продуктами реакции горения смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) могут быть только карбид титана и никель, в соответствии с этим, азот не должен вступать в реакцию и вести себя как инертный газ, и продукты синтеза, при продуве обеими газами, должны быть идентичным. Однако, результаты экспериментов не согласуются с данными утверждениями-азот ведет себя ни так, как инертный газ. В работах [88, 91] было дано объяснение механизма воздействия азота: горячий поток газа с поверхности поджигает гранулы, формируя тугоплавкую корку из нитрида титана на их поверхности. Данная корка не дает гранулам спекаться при действии перепада давления и высокой температуры, даже при наличии металлической связки. Наши экспериментальные данные находятся в соответствии с данным механизмом.

Таким образом, получены дополнительные свидетельства неравновесного механизма горения гранулированных смесей на основе титана в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется кинетическими особенностями взаимодействия титана с азотом и углеродом [97].

Результатом синтеза из порошковой смеси состава $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) являлся пластичный спек, независимо от условий синтеза (в потоке и без потока газа), размолоть который в лабораторных условиях невозможно.

Для оценки химического состава продуктов синтеза смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) был проведен химический анализ. Анализ показал, что при синтезе в потоке азота, продукты содержат 2,5-3 масс. % азота. Однако, РФА в продуктах указывал только фазы TiC и Ni , как без потока, так и в потоке азота. Причиной данного кажущегося несоответствия является наличие фазы $\text{TiC}_x\text{N}_{(1-x)}$, углы которой близки к угловому положению пиков в рентгенограмме карбида титана [98]. Наличие фазы $\text{TiC}_x\text{N}_{(1-x)}$ проявляется в том, что на рисунке 3.3 пики основной фазы на рентгенограмме продуктов, полученных при горении в потоке азота, смещены вправо и уширены. Фазовый состав продуктов синтеза смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ в потоке аргона получить не удалось, так как продукт не поддавался измельчению в лабораторных условиях [92 – 95].

В результате, из гранулированной смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.), на основе титана ПТМ (110), в спутном потоке активного газа, был одностадийно получен карбид титана с никелевой связкой, легированный азотом.

3.2 Закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из титана ПТМ (170)

Дальнейшим шагом в исследовании было изменение партии титана, так как смена исходных компонентов, как было сказано ранее, может оказать существенное влияние на процесс и результаты синтеза в СВС технологии. Для проведения опытов был выбран титан ПТМ (170).

Для предварительной оценки влияния морфологии титана на закономерности горения и фазовый состав были проведены эксперименты с смесями $\text{Ti}+\text{C}$. Смена титана привела к значительным изменениям скорости горения: скорость горения порошковой стехиометрической смеси $\text{Ti}+\text{C}$ с титаном ПТМ (170) составила 8 мм/с, тогда как смесь с титаном ПТМ (110) горела со скоростью 16 мм/с. Скорость горения гранулированной смеси также изменилась: с 75 (ПТМ (110)) до 22 (ПТМ (170)) мм/с. РФА обоих состав, как из порошковой, так и из гранулированной смеси, показал наличие стехиометрического карбида титана.

Смена титана привела для смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ (масс.) к изменению как характера горения, так и состава продуктов. При обработке видеозаписей экспериментов было выявлено отсутствие стадии послесвечения, а измеренная скорость горения гранулированных смесей была ниже более чем в два раза, относительно скорости горения смеси с титаном ПТМ (110) (11 мм/с и 27 мм/с). По данным рентгенофазового анализа, полученные продукты синтеза содержали интерметаллидные фазы Ti_xNi_y . РФА продуктов синтеза гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})+25\%\text{Ni}$ с различными партиями титана приведены на рисунке 3.6. Стоит отметить, что смена титана в отсутствии продува газа не повлияла на макроструктуру продуктов синтеза: гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом.

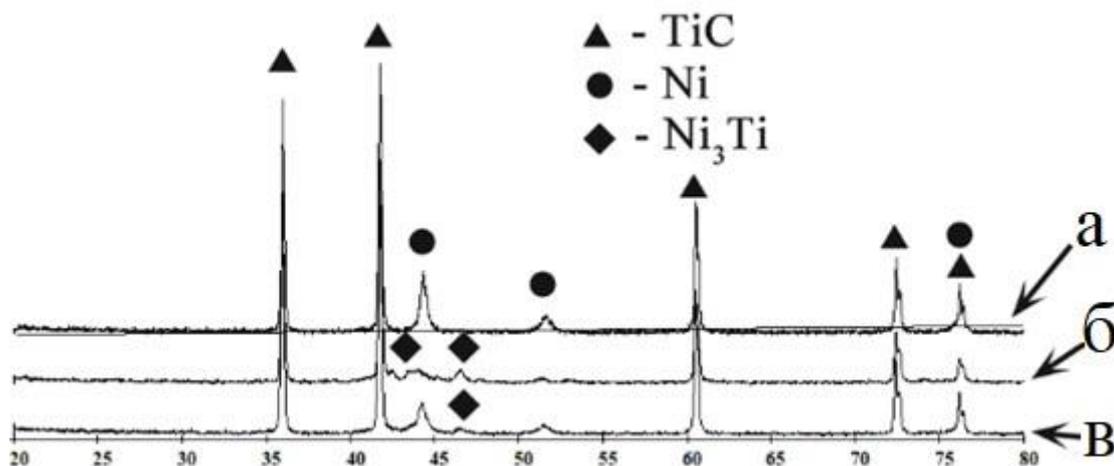


Рисунок 3.6 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) без потока газа на основе титана ПТМ (110) – (а), ПТМ (170) – (б) и смеси титанов ПТМ (170) и ПТМ (110) в равных долях – (в)

Для того, чтобы минимизировать образование интерметаллидных фаз синтезируемых продуктов, было предложено часть титана ПТМ (170) заменить на титан ПТМ (110) в смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.). Были проведены эксперименты по синтезу гранулированных и порошковых смесей (Ti+C)+25%Ni (масс.), в которых содержались обе партии титана в равных количествах. При обработке записей с видеокамеры, было обнаружено, что смеси горят с эффектом послесвечения. Скорость горения гранулированных смесей (титан ПТМ (110) / ПТМ (170)) составляла 20 мм/с. Интерметаллиды в продуктах были выявлены в меньшем количестве, чем в смеси из титана ПТМ (170).

Далее было исследовано влияния потока инертного и активного газа на характеристики горения и фазовый состав продуктов синтеза для гранулированных смесей на основе титана ПТМ (170) и смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170) в равных долях. Поток газа (перепад давления 1 атм.) оказал влияние на скорость фронта горения: в потоке аргона скорость возросла с 11 мм/с до 23 мм/с для смеси с титаном ПТМ (170) и с 20 мм/с до 30 мм/с для смеси с титаном ПТМ (110) / ПТМ

(170), в потоке азота с 11 мм/с до 30 мм/с для смеси с титаном ПТМ (170) и с 20 мм/с до 42 мм/с для смеси с титаном ПТМ (110) / ПТМ (170).

При проведении экспериментов на гранулированных смесях в потоке азота, послесвечение наблюдалось как для шихт с титаном партии ПТМ (170), так и для смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170). Также стоит отметить небольшую усадку полученных образцов. Образец представлял из себя рыхлый, пористый спек, который разрушался при попытках сделать поперечный срез.

Следует отметить, что благодаря спутному потоку азота удалось повлиять на фазовый состав конечных продуктов: по данным РФА продукты синтеза составов на основе титана ПТМ (170), ПТМ (110) / ПТМ (170) не содержали интерметаллидов (Рисунок 3.7). Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что синтез из гранулированных смесей в потоке азота позволяет избежать влияния морфологии исходного титана на фазовый состав продуктов.

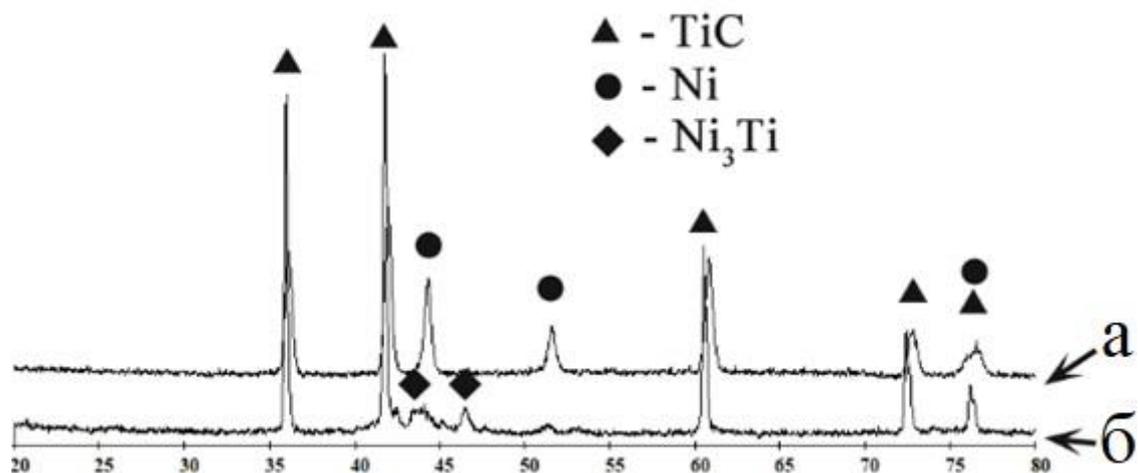


Рисунок 3.7 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) на основе смеси титанов ПТМ (170) и ПТМ (110) в равных долях в потоке азота – (а) и без потока газа – (б)

При горении в потоке аргона смесей на основе титана ПТМ (170) и смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170) продукты синтеза представляли собой прочный спек с заметной усадкой, дробление спека в лабораторных условиях было невозможно (поэтому данные РФА для продуктов синтеза в потоке аргона отсутствуют).

Сводные данные по влиянию потока газа на скорость распространения фронта волны горения гранулированных смесей на основе титана разных партий и фазовый состав продуктов синтеза приведены в Таблице 3.2. [92 – 95].

Таблица 3.2 – Скорость фронта и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей $Ti+C+25\%Ni$ (масс.) для титана разных марок

Поток газа	Партия титана в гранулированной смеси $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.)					
	ПТМ (110)		ПТМ (170)		50%ПТМ (110) / 50%ПТМ (170)	
	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав
Без потока	27	TiC, Ni	11	TiC, Ni, Ti_xNi_y	20	TiC, Ni, Ti_xNi_y
Аргон	36	-	23	-	30	-
Азот	47	TiC, Ni	30	TiC, Ni	42	TiC, Ni

Выводы по главе 3

- 1) Исследованы закономерности синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихт.
- 2) Обнаружено и описано двухстадийное горение в смесях $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.): сначала проходит фронт горения, затем послесвечение. Описан двухстадийный механизм образования продуктов синтеза.
- 3) Продукты горения гранулированных смесей $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.), синтезированные без потока газа, разделяются на гранулы, не сплавляются и не спекаются.
- 4) При синтезе из гранулированной смеси $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.) с титаном ПТМ (110), за одну стадию получен карбид титана с никелевой связкой.

5) При смене партии титана с ПТМ (110) на ПТМ (170), в продуктах синтеза гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) кроме основных фаз TiC, Ni обнаружены интерметаллиды Ti_xNi_y .

6) При исследовании микроструктуры синтезированных продуктов, обнаружено, что средний размер зерен карбида титана составляет 2-4 мкм, тогда как исходный размер частиц титана ~70 мкм.

7) Показано, что в гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni(масс.) на основе титана ПТМ (170) и смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170) проведение синтеза в потоке азота позволило изменить фазовый состав (по данным РФА): образование фаз интерметаллидов удалось избежать.

ГЛАВА 4. МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ (Ti+C)-xNi

Ранее, в главе 3, были описаны преимущества получения карбида титана с никелевой связкой из гранулированной смеси. В ходе исследования была показана принципиальная возможность получения порошков состава (Ti+C)+25%Ni (масс.), при этом, в отличие от порошковых смесей, в которых образец синтезируется в виде спека, в гранулированных составах гранулы не спекаются и не сплавляются. Эта особенность способствует облегчению размола до необходимых фракций.

Однако, влияние применяемого при грануляции поливинилбутираля систематически не исследовано. ПВБ представляет собой синтетический полимер, с температурой разложения ~150 - 250 °С [99]. Химическая формула ПВБ приведена на рисунке 4.1.

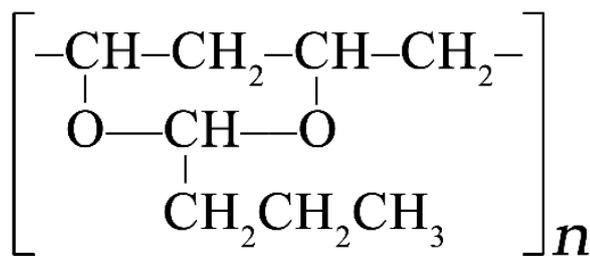


Рисунок 4.1 – Химическая формула поливинилбутираля

Увеличение количества ПВБ позволит уменьшить прочность получаемых образцов, что в свою очередь является целесообразным при получении композиционных порошков. Однако, нет сведений о влиянии изменения количества газифицирующейся добавки на закономерности горения и фазовый состав получаемых образцов, а также динамику размола продуктов синтеза.

Целью исследований, результаты которых приведены в данной главе, является 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.

4.1. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси Ti+C

На начальном этапе для отработки методик проведения экспериментов, анализа закономерностей горения была использована известная в СВС модельная система Ti+C.

Было исследовано влияние содержания поливинилбутираля (0 - 2,3% масс.) на горение гранулированной смеси Ti+C для титана разных партий. Эксперименты проводились в отсутствии внешнего потока газа, поэтому из-за низкой температуры разложения и небольшого количества поливинилбутираля в смеси ожидался кондуктивный режим горения. Однако для быстро горящих смесей был обнаружен конвективный режим горения за счет поджигания поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля. Подробное описание этого режима, и анализ необходимых условий его реализации будет дан ниже.

Использованные в работе исходные вещества и материалы приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	< 34 мкм	< 54 мкм
Титан	ПТМ	ПТМ (170)	< 105 мкм	< 169 мкм
Сажа	П-803	П-803	<2,5 мкм	< 4 мкм
Поливинилбутираль				
Спирт этиловый технический 95%				

Для выяснения влияния морфологии порошка на горение системы Ti+C использовались порошки Ti марки ПТМ двух партий, обозначенные в таблице 4.1 ПТМ (50) и ПТМ (170). Из этих порошков получали быстрогорящие (на основе титана ПТМ (50)) и медленногорящие (на основе титана ПТМ (170)) смеси Ti+C.

Отличие титана ПТМ (50) и ПТМ (170) заключалось в размере и форме частиц. Микроструктура частиц титана, использованных в работе была исследована на сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss, результаты приведены на рисунке 4.2[111 – 113].

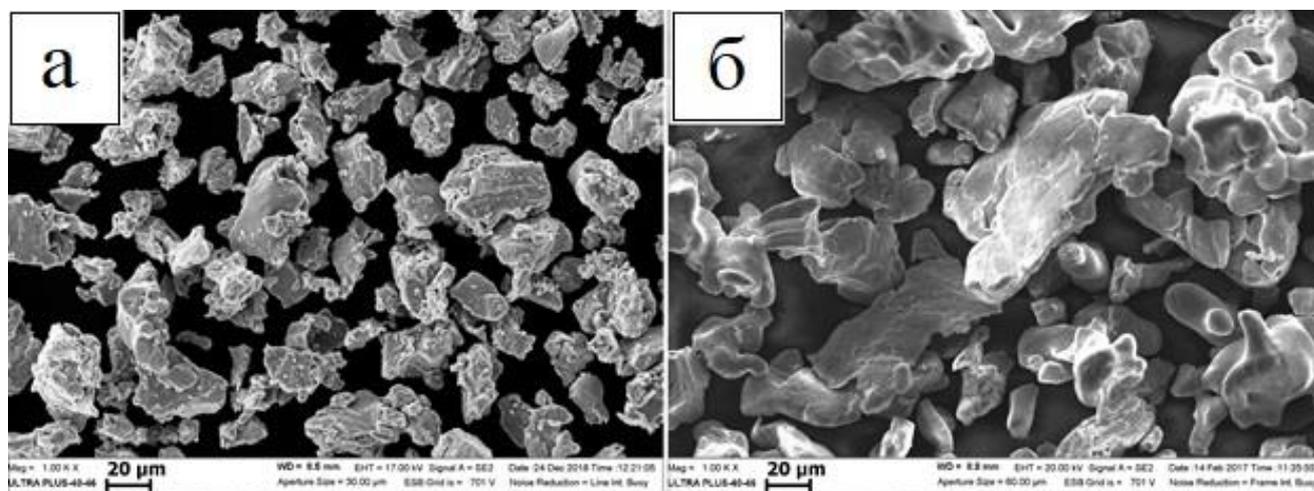


Рисунок 4.2 – Микрофотографии порошка титана ПТМ (50) – (а) и ПТМ (170) – (б)

Частицы Ti партии ПТМ (170) были примерно в три раза больше (таблица 4.1), имели более плоскую форму, с менее развитой поверхностью. Распределение частиц по размерам определяли на анализаторе частиц MicroSizer-201.

В ряде экспериментов создавался дополнительный свободный объем над шихтой за счет газовой магистрали, величина которого ($\sim 25 \text{ см}^3$) значительно превышала свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе ($5\text{-}7 \text{ см}^3$). Для этого переключатель 12 (смотри рисунок 2.8 «Схема экспериментальной установки» глава 2) был установлен в положение II (аргон), но газовый редуктор на баллоне был перекрыт (условие эксперимента в таблице 4.2 «Сток наверх открыт»). В экспериментах, соответствующих условиям «Сток наверх закрыт» (смотри таблицу 4.2), переключатель был установлен в положение III – дополнительный свободный объем над шихтой отсутствовал.

Эксперименты проводились с гранулированными стехиометрическими смесями Ti+C (титан ПТМ (50)) и Ti+C (титан ПТМ (170)) с разным содержанием ПВБ. Для изготовления гранул с различным содержанием связки порошковая смесь

смешивалась с 4%-м или 10%-м раствором ПВБ в этиловом спирте. После сушки содержание ПВБ в гранулах составляло 0,9-2,3% масс. В данной работе применялись гранулы фракции 0,63 – 1,6 мм.

Полученные значения скоростей горения для различных условий экспериментов при различном содержании связки приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Скорости горения U , мм/с, при различном массовом содержании связки

Условия эксперимента		Ti+C (титан ПТМ (50))			Ti+C (титан ПТМ 170)	
		0% ПВБ (А)	0,9% ПВБ (Б)	2,2% ПВБ (В)	0,9% ПВБ (Г)	2,3% ПВБ (Д)
1	Сток вверх открыт	69	85	155	20	25
2	Сток вверх закрыт	70	130	155	21	32
3	Вкладка из металлической сетки	71	70	70	20	20

Оценим максимально возможное влияние газообразных продуктов разложения ПВБ на скорость горения в рамках теории фильтрационного горения (ТФГ). Для этого будем предполагать, что разложение ПВБ происходит за фронтом горения. Тогда при спутном потоке газообразных ПР ПВБ максимально возможная скорость горения U_f выражается следующим образом:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / (c_s \rho_s) \quad (4.1)$$

Здесь U_0 – скорость фронта горения в отсутствие потока газа (кондуктивная), G_g – массовый расход газа, ρ_g , c_g – плотность и удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ, c_s – удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s – насыпная плотность гранулированной смеси. Величину массового потока газа можно выразить как $G_g = U_f \rho_b$, где ρ_b – масса связующего вещества в единице объема.

Подставим выражение для G_g в 4.1:

$$U_f = U_0 + U_f \rho_b c_g / (c_s \rho_s) \quad (4.2)$$

Преобразовав, получаем:

$$U_f = U_0 / (1 - \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \quad (4.3)$$

В проведенных экспериментах отношение плотности связующего и вещества смеси $\rho_b/\rho_s \sim 1-2\%$, то есть $\rho_b c_g / (c_s \rho_s)$ мало. Соответственно (4.3) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0 / (1 - \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \approx U_0 (1 + (\rho_b c_g / (c_s \rho_s))) \quad (4.4)$$

Применим формулу (4.4) для оценки влияния количества связки на скорость горения смесей Ti+C. Считая, что удельная теплоемкость ПР ПВБ того же порядка, что и у азота (т.е. $c_g/c_s \approx 2$, $c_s = 560$ Дж/(кг·К)) получаем, что второй член выражения (4.4) мал (меньше экспериментальной ошибки определения скорости горения) и $U_f \approx U_0$. Таким образом, в соответствии с ТФГ, наличие небольших количеств газифицирующейся добавки не должно оказать существенного влияния на скорость горения гранулированной смеси [112].

Исходя из экспериментальных данных из таблицы 4.2 видно, что скорость горения смесей Ti+C на основе титанов ПТМ (50) и ПТМ (170) по-разному зависит от условий проведения эксперимента и содержания ПВБ. Эффект от влияния ПР ПВБ можно рассчитать, если экспериментально измерить U и U_0 . Для определения U_0 нужно исключить влияние спутного потока газов на скорость горения. Для этого был разработан оригинальный подход, заключающийся в следующем: гранулированная шихта засыпалась в вставку из металлической сетки диаметром 15 мм, которая помещалась внутрь кварцевой трубки диаметром 19 мм (смотри рисунок 4.3), что обеспечивало отвод газообразных ПР ПВБ в процессе горения в зазор между шихтой и кварцем (эксперименты 3. таблица 4.2). Как видно из данных таблицы 4.2 при наличии вставки из металлической сетки скорость горения не зависела от содержания ПВБ в смеси и совпадала со скоростью горения смесей, гранулированных чистым спиртом (столбец А таблица 4.2).

Вставка была изготовлена из стальной сетки с размером ячейки 1,1 мм (диаметр проволоки 0,36 мм, свободная поверхность 57%) или 0,4 мм (диаметр проволоки 0,2 мм, свободная поверхность 45%). Эксперименты показали, что скорости горения не зависят от размера ячейки сетки.

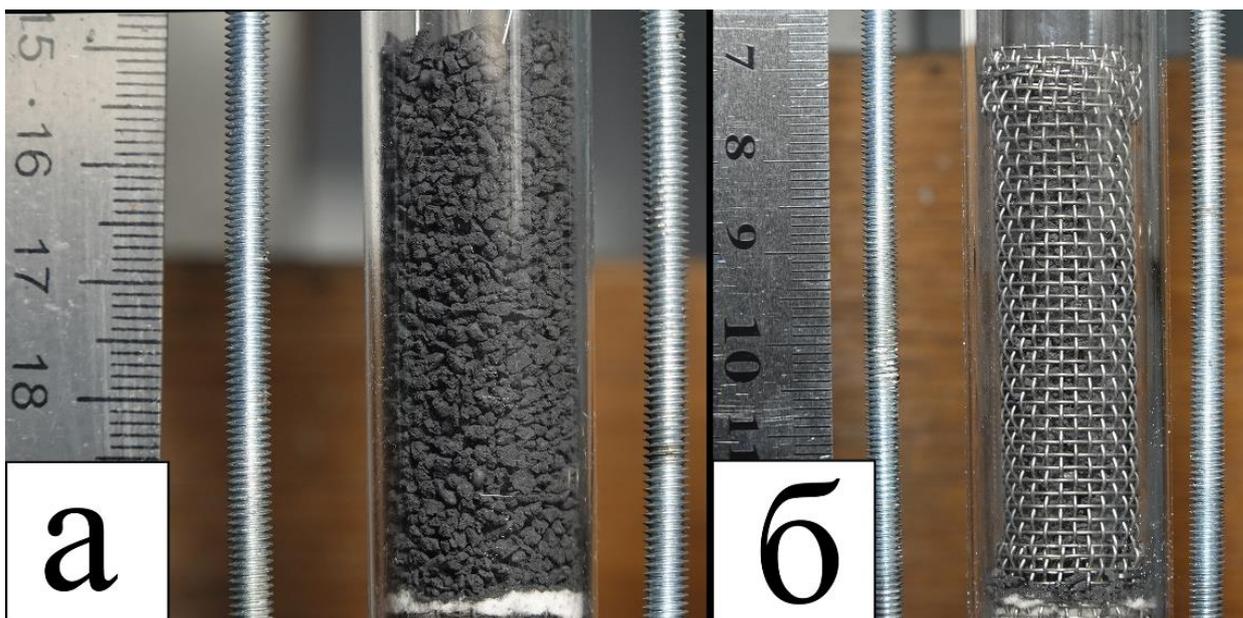


Рисунок 4.3 – Фотография кварцевой трубки с гранулированной шихтой – (а) и кварцевой трубки с гранулированной шихтой, которая помещена в цилиндр из крупной сетки – (б)

Скорость горения U смеси на основе титана ПТМ (50) с содержанием ПВБ 0,9% (масс.) в условиях экспериментов 1 таблица 4.2 (Сток наверх открыт) равна 85 мм/с, а в условиях экспериментов 3 – 70 мм/с, а значит, прибавка скорости ($U - U_0$) за счет газообразных ПР ПВБ составляла примерно 15 мм/с. Сопоставление результатов экспериментов в условиях 1 и 2 для смеси на основе титана ПТМ (50) с содержанием ПВБ 0,9% показало, что скорость горения шихты данного состава в кварцевой трубке чувствительна к дополнительному отводу ПР ПВБ в газовую магистраль. В отсутствии стока газа в газовую магистраль скорость горения возросла до $U = 130$ мм/с, а прибавка скорости $U - U_0$ - до 60 мм/с. Сопоставление данных результатов с оценками по формуле (4.4) позволяет сделать вывод о конвективном режиме горения гранулированной смеси на основе титана ПТМ (50) с содержанием ПВБ 0,9% (масс.).

Для исследования влияния количества связки на процесс горения аналогичные эксперименты были выполнены для гранулированной смеси на основе титана ПТМ (50) с содержанием ПВБ 2,2% (масс.). Результаты экспериментов приведены в столбце В (таблица 4.2). По результатам

экспериментов, скорость горения при повышенном содержании ПВБ ($U=155$ мм/с) не зависит от возможности отвода газов в магистраль. Таким же путем, как и для низкого содержания ПВБ в смеси была определена прибавка скорости за счет потока ПР ПВБ при содержании ПВБ ~2% (масс.). Прибавка скорости за счет продуктов разложения ПВБ увеличилась до 85 мм/с, что превышает U_0 .

Чтобы оценить достоверность метода с вставкой из сетки для определения кондуктивной скорости горения, была проведена серия экспериментов по сжиганию гранул, полученных без ПВБ. Грануляцию порошковой смеси Ti+C на основе титана ПТМ (50) проводили этиловым спиртом, не содержащим ПВБ. Остальные операции по приготовлению гранул были аналогичны описанным в методиках в главе 2. Стоит отметить, что полученные таким образом гранулы, подходят только для решения научных задач, проведения мелкосерийных опытов, так как гранулы без клеевого компонента получаются хрупкими, что затрудняет их транспортировку и пересыпание. Поскольку при сушке весь спирт испарялся, то гранулы не содержали газифицирующейся добавки (столбец А таблица 4.2). Измеренная скорость горения смеси с 0% ПВБ составила 70 мм/с и совпала с полученными ранее значениями для экспериментов с сетчатыми вставками. Из полученных данных следует, что оба подхода (сжигание в сетчатой вставке и гранулирование без ПВБ) позволяют определить U_0 . На рисунке 4.4 приведена экспериментальная зависимость скорости горения смеси на основе титана ПТМ (50) от массового потока ПР ПВБ G_g в сравнении с расчетами по формуле (4.4). При построении зависимостей предполагали, что разложение ПВБ происходит за фронтом горения, т.е. $G_g = U\rho_b$.

Для объяснения экспериментальной зависимости скорости горения на рисунке 4.4 обратимся к другому возможному режиму горения гранулированных систем в потоке газа – конвективному [111].

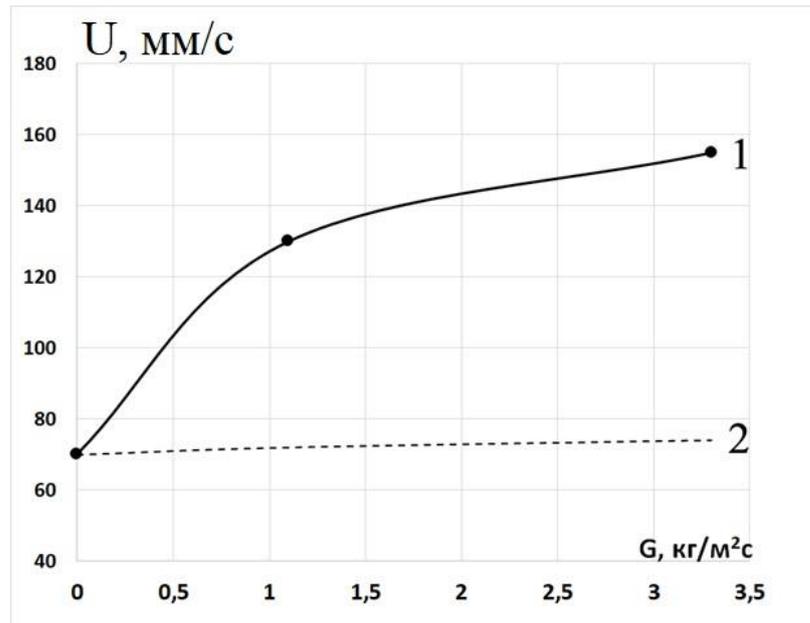


Рисунок 4.4 – Сравнение экспериментальной – (1) и расчетной по ТФГ – (2) скорости горения смеси на основе титана ПТМ (50) от массового расхода ПР ПВБ

Первые описания конвективного режима были сделаны в работе [31] при сжигании гранулированных смесей $Ti+xC$ ($x=0,5;0,75;1$) в спутном потоке азота. В работе [31] описано, что для конвективного режима характерна высокая скорость, которая реализуется за счет потока активного газа, который поджигает с поверхности гранулы. Реализуемая в конвективном режиме скорость горения выше чем возможная по ТФГ. Однако, возникает вопрос, как могут продукты разложения поливинилбутираля обеспечить поток газа, поджигающий с поверхности гранулы? Для объяснения данного эффекта необходимо обратить внимание на двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме.

Сравним время воспламенения гранулы в конвективном режиме и время ее тепловой релаксации для смеси $Ti+C$ на основе титана ПТМ (50) с содержанием ПВБ 0,9% (масс.) в условиях «Сток вверх закрыт». Для оценки времени воспламенения гранулы t , разделим ее характерный размер $d = 1$ мм на определенное в экспериментах 2Б (таблица 4.2) значение скорости распространения фронта горения (скорости воспламенения) 130 мм/с:

$$t = d/U = 0,0077 \text{ с} \quad (4.5)$$

Далее найдем время тепловой релаксации гранулы:

$$t_h = r^2/a = 0,25c \quad (4.6)$$

где r – радиус частицы ($r = d/2$), a – коэффициент температуропроводности (принимается равным $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ [100]).

Из неравенства $t_h \gg t$, следует, что гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Следовательно, в гранулированной смеси реализуется двумерная структура волна горения: по поверхности гранулы идет быстрая волна воспламенения фильтрующим газом, затем фронт горения распространяется внутрь гранулы за счет взаимодействия титана и сажи [31]. Визуально волна воспламенения выглядит как фронт горения. За время t прохождения по грануле фронта воспламенения основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает нагреться и, следовательно, остается в исходном состоянии. При распространении волны горения внутрь гранулы, уже за фронтом воспламенения, ПВБ разлагается, газообразные продукты разложения нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная фильтрация) (рисунок 4.5).

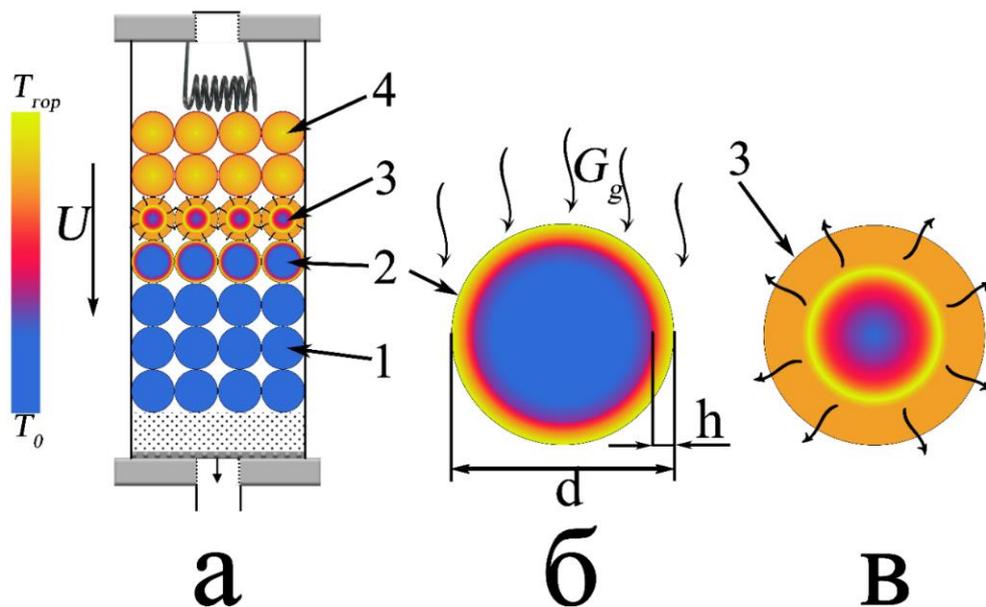


Рисунок 4.5 – Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме – (а); разреза гранулы на стадии воспламенения – (б); и горения – (в). На схеме 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ, h – толщина прогретого слоя

Действие продуктов разложения поливинилбутираля на горение является таким же, как потока активного газа, то есть для анализа конвективного горения гранулированных смесей, вызванного разложением ПВБ, можно пользоваться методом, предложенным в работе [101]. В соответствии с этим подходом, скорость волны воспламенения определяется по формуле:

$$U = d/t \quad (4.7)$$

Так как $t_h \gg t$, при расчетах времени нагрева поверхности гранулы потоком ПБ ПВБ до температуры воспламенения T_{ig} воспользуемся моделью нагрева полубесконечного тела при граничных условиях третьего рода [102]:

$$\frac{T_{ig} - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \varphi(\omega) \quad (4.8)$$

где T_g - температура горячего газа, T_0 - начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} - температура поверхности гранулы в момент воспламенения, табличная дополнительная функция ошибки

$$\varphi(\omega) = \exp(\omega^2) \cdot (1 - \operatorname{erf}(\omega)) \quad (4.9)$$

Аргумент табличной функции ω :

$$\omega = \sqrt{at} \alpha / \lambda \quad (4.10)$$

здесь α - коэффициент межфазового теплообмена, λ - коэффициент теплопроводности смеси ($\lambda = 1 \text{ Вт/(м·К)}$ [103]).

Зная T_g , T_0 , T_{ig} , можно определить значение аргумента табличной функции ω , а затем t из формулы (4.10). Подстановка t в (4.7) дает выражение для скорости конвективного горения.

$$U_c = d a [\alpha / \omega \lambda]^2 \quad (4.11)$$

Для данной модели характерно, что время воспламенения гранулы фильтрующимся газом t и, соответственно, скорость горения зависят от температуры горячего газа T_g (принимается равной температуре горения смеси), и от температуры воспламенения T_{ig} . Коэффициент межфазового теплообмена α в соответствии с выводами [104, 105] линейно зависит от массового расхода газа G_g

$$\alpha = F G_g c_g \quad (4.12)$$

где F – слабо меняющаяся функция теплофизических характеристик, структуры пористой среды и критерия Прандтля. Из (4.11, 4.12) следует, что скорость горения в конвективном режиме квадратично зависит от расхода газа G_g .

Для дальнейшего анализа горения гранулированных смесей в конвективном режиме необходимо определить значение T_{ig} .

В соответствии с [105], воспламенение может происходить при температуре плавления титана (1933 К) за счет реакции взаимодействия частиц титана с сажей или при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 К) за счет реакции взаимодействия частиц титана с ПР ПВБ. (Газообразные ПР ПВБ, предположительно, состоят из смеси углеводородов с небольшим количеством водяного пара). Для определения температуры воспламенения гранул проведем сравнение определенной в [106] зависимости скорости горения U_c гранулированной смеси Ti+C в потоке азота в конвективном режиме с экспериментальными данными из таблицы 4.2.

В работе [107] установлено, что чем ниже температура воспламенения гранул T_{ig} тем меньший поток газа требуется для перехода в конвективный режим горения. Поэтому для определения T_{ig} бралась смесь с минимальным содержанием ПВБ (0,9%) и минимальным потоком продуктов разложения поливинилбутирала, для которых получен конвективный режим горения. В соответствии с [107] для этой смеси принимали, что воспламенение поверхности гранул происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 К) за счет реакции взаимодействия частиц титана с ПР ПВБ. При скорости горения $U = 130$ мм/с (таблица 4.2), массе связующего вещества в единице объема смеси ρ_b равной $6,1$ кг/м³, массовый поток $G_g = U\rho_b$ газообразных продуктов разложения ПВБ равен $0,8$ кг/(м²с). Для такого же массового потока азота скорость горения аналогичной гранулированной смеси Ti+C в конвективном режиме можно вычислить по формулам (4.8) – (4.11), используя зависимость межфазового теплообмена $\alpha(G_g)$ [106]. Полагая $T_g = 3300$ К, $T_0 = 300$ К, $T_{ig} = 1155$ К, получаем $\omega = 0,35$, $U_c = 19,6$ мм/с (рисунок 4.6, кривая 1). Более высокая скорость горения в потоке продуктов разложения поливинилбутирала может быть связана с их более высокой удельной

теплоемкостью c_g по сравнению с азотом. В соответствии с (4.11, 4.12), скорость горения квадратично зависит от удельной теплоемкости газа. Следовательно, корень квадратный из отношения скоростей горения при $G_g = 0,8 \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с})$ дает отношение теплоемкости газообразных продуктов разложения ПВБ к теплоемкости азота: $\sqrt{130/19,6} \approx 2,6$. Считая, что удельная теплоемкость азота равна $1215 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, значение удельной теплоемкости продуктов разложения ПВБ $\approx 3160 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Полученное значение теплоемкости продуктов разложения ПВБ качественно не меняет оценку $U_f \approx U_0$, сделанную выше для кондуктивного режима горения по ТФГ (формула (4.4)).

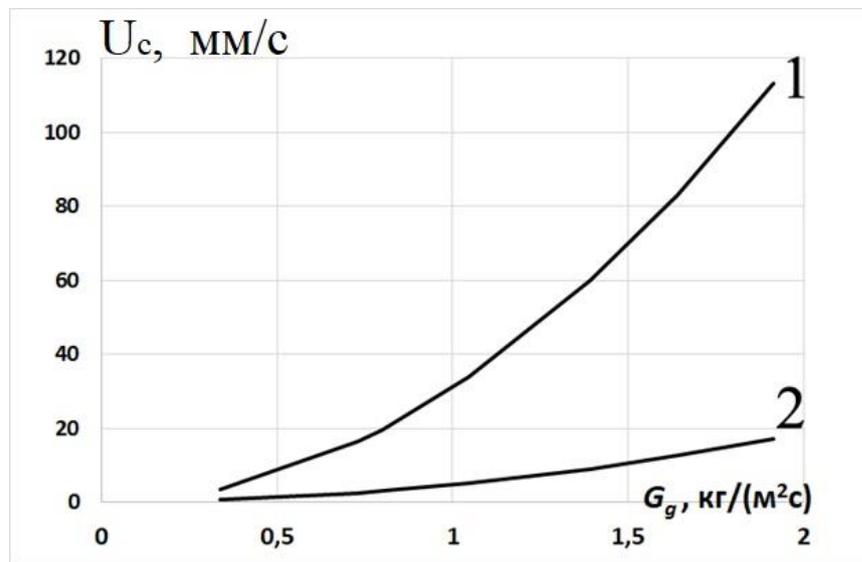


Рисунок 4.6 – Зависимость скорости горения U_c смеси Ti+C в конвективном режиме от величины массового потока азота G_g при $T_{ig} = 1155 \text{ К}$ (кривая 1) и $T_{ig} = 1933 \text{ К}$ (кривая 2)

Если бы продукты разложения ПВБ не взаимодействовали с титаном, то воспламенение гранулы происходило бы при температуре плавления титана ($T_{ig} = 1933 \text{ К}$), $\omega = 0,9$. В таком случае расчет U_c по (4.8) – (4.11) с использованием тех же значений $\alpha(G_g)$ для расхода газа $0,8 \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с})$ дает значение скорости горения в конвективном режиме $3 \text{ мм}/\text{с}$ (рисунок 4.6, кривая 2), что еще больше отличается от экспериментального ($130 \text{ мм}/\text{с}$).

Таким образом, анализ экспериментальных результатов и проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что для реализации конвективного режима

горения в потоке ПР ПВБ воспламенение гранул должно происходить при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 К) [111 – 113].

Влияние кондуктивной скорости (U_0) горения смеси

В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что в зависимости от кондуктивной скорости горения U_0 количество связки в смеси оказывает разное влияние на изменение скорости горения.

При идентичных условиях проведения экспериментов (таблица 4.2) значения скоростей горения гранулированных смесей Ti+C на основе титана ПТМ (170) оказались намного ниже, чем для смесей на основе титана ПТМ (50). Так, в условиях эксперимента 1 (таблица 4.2) скорости горения смеси Ti+C с титаном ПТМ (170) с ПВБ были в 4 - 5 раз ниже, чем для смеси с титаном ПТМ (50). Для смесей на основе титана ПТМ (170) с содержанием ПВБ 0,9% скорость горения U практически не зависела от условий эксперимента, то есть была равна U_0 , определенной в экспериментах с вставками из сетки. Таким образом, горение смесей Ti+C на основе титана ПТМ (170) с небольшим количеством ПВБ соответствует оценкам по формуле (4.4), то есть происходит в кондуктивном режиме.

Чтобы объяснить разницу в закономерностях горения смесей Ti+C на основе титанов ПТМ (50) и ПТМ (170) необходимо более детально рассмотреть процесс воспламенения гранулы горячим потоком ПР ПВБ. Перед воспламенением происходит прогрев поверхностного слоя гранулы (рисунок 4.5). Так как ПВБ имеет низкую температуру разложения, происходит её разложение в прогретом слое. Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности гранулы, замедляя её нагрев. Воспламенение гранулы, в результате нагрева с поверхности горячим потоком газа, происходит, когда прогреется слой толщиной порядка $h = a/U_0$. Для кондуктивной скорости горения $U_0 = 70$ мм (смесь на основе титана ПТМ (50)) оценка дает $h=0,014$ мм, а для скорости горения $U_0 = 20$ мм/с (смесь на основе титана ПТМ (170)) $h=0,05$ мм.

В линейном приближении можно рассчитать объем прогретого слоя необходимого для воспламенения. При условии, что гранула имеет сферическую форму, объем прогретого слоя при воспламенении соответствует выражению $3h/r$. Следовательно, для гранул с диаметром 1 мм, для воспламенения нужно прогреть ~10% массы гранулы в смеси на основе титана ПТМ (50) и 30% массы гранулы в смеси на основе титана ПТМ (170). Соответственно, количество тепла, необходимое для воспламенения данных смесей отличается. Необходимо учитывать, что время действия спутного потока ПР ПВБ ограничено временем сгорания гранулы за фронтом воспламенения.

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

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r \quad (4.13)$$

Глубина слоя h^* , который может быть доведен до температуры воспламенения потоком продуктов разложения ПВБ, оказалась идентичной для смесей на основе титана ПТМ (50) и титана ПТМ (170) (не зависит от величины U). Из сделанных выше оценок теплоемкости продуктов разложения ПВБ следует $c_g/c_s = 5,6$. Подставив значения температур $T_g = 3300$ К, $T_{ig} = 1155$ К, $T_0 = 300$ К получаем $h^* = 54$ мкм для содержания ПВБ 2,3% и $h^* = 21$ мкм для содержания ПВБ 0,9%. Следовательно, в смесях на основе титана ПТМ (50) с содержанием связки 0,9 и 2,3% тепла продуктов разложения ПВБ достаточно для выполнения необходимого условия воспламенения гранулы (прогрев слоя толщиной $h = 14$ мкм), то есть реализуется конвективный режим горения. В смеси на основе титана ПТМ (170) необходимо прогреть слой $h=50$ мкм, и так как $h^* < h$ для содержания ПВБ 0,9%, необходимое условие воспламенения гранул не выполняется,

конвективный режим не реализуется. Для содержания ПВБ 2,3% в смеси с титаном ПТМ (170) $h^* \sim h$. Однако, в смесях на основе титана ПТМ (170) дополнительным препятствием перехода в конвективный режим горения является то, что за фронт воспламенения попадают только часть ПВБ, которая не разложилась при создании прогретого слоя в грануле. Это уменьшает ρ_b в левой части соотношения (4.13), соответственно, и h^* .

На основе полученных результатов, можно говорить, что необходимым условием для реализации конвективного режима в медленно горящей смеси является не только увеличенный размер гранул, но и большой спутный поток ПР ПВБ. Реализовать данные условия можно, если в формировании потока продуктов разложения ПВБ будет задействовано несколько слоев гранул. Практическая возможность реализации конвективного режима в смеси на основе титана ПТМ (170) была показана при горении гранулированной смеси (размер гранул 1,7 мм, содержание ПВБ 0,9%) в спутном потоке азота при массовом расходе азота ≥ 1 кг/м²с [108].

Был проведен рентгенофазовый анализ продуктов синтеза смесей Ti+C с различным содержанием ПВБ. По данным анализа, продукты синтеза содержат одну фазу – TiC [111, 112].

Заключение

Обнаружен конвективный режим горения в гранулированных смесях Ti+C при спутной фильтрации газообразных продуктов разложения связующего вещества (поливинилбутираля), при его содержании 1-2% (масс.).

Установлено, что принципиальная возможность реализации конвективного режима за счет спутного потока продуктов разложения ПВБ зависит от скорости горения смеси в отсутствие потока газа через образец, которая была измерена различными методами.

На основании экспериментального и теоретического анализа процесса горения сделан вывод о том, что воспламенение гранул в конвективном режиме происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 К).

Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить попадание за фронт воспламенения поливинилбутирала и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения.

4.2. Влияние содержания поливинилбутирала на режим горения гранулированной смеси (Ti+C)-xNi

В главе 3 для приготовления шихты были использованы порошки титана марки ПТМ двух партий, которые отличались скоростью горения. Было показано, что при сгорании смеси на основе медленно горящего титана ПТМ (170) на РФА продукты синтеза содержали фазы интерметаллидов. Для смесей на основе быстро горящего титана ПТМ (110) продукты горения по данным РФА состояли из двух фаз: карбида титана и никеля. Поэтому экспериментальные исследования закономерностей горения гранулированной смеси (Ti+C)-xNi при различном содержании поливинилбутирала выполнялись со смесями на основе быстро горящего титана ПТМ (50). Используемые в исследовании исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	< 34 мкм	< 54 мкм
Сажа	П-803	П-803	<2,5 мкм	< 4 мкм
Никель	НПЭ	НПЭ	<100	<150
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85				
Спирт этиловый технический 95%				

Процесс грануляции подробно описан в главе 2. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией ПВБ (4% и 10%) позволяло получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1% (масс.) (далее шихты А) и около 2% (масс.) (шихты Б) в сухом веществе, соответственно.

Содержание ПВБ в полученных гранулах рассчитывалось по известному соотношению массы порошковой смеси и раствора ПВБ при грануляции. В данной работе применялись гранулы фракции 0,63-1,6 мм. Для оценки влияния ПВБ на закономерности горения и фазовый состав продуктов, ряд опытов проводился на образцах, гранулированных без ПВБ, чистым спиртом [114 – 116].

Эксперименты проводились с гранулированными смесями (Ti+C)-xNi с содержанием никеля $x = 0, 5, 10\%, 15\%, 20\%$ (масс.). Характеристики смесей, использованных в работе, и их скорости горения приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Характеристики гранулированных смесей (Ti+C)-xNi и скорости их горения (U, U_0) в смесях, содержащих (U) и не содержащих (U_0) ПВБ

x , масс. %	T_{ad} К	c_s , Дж/(кг К)	ρ_s , кг/м ³	А (4% р-р ПВБ)		Б (10% р-р ПВБ)		Без ПВБ U_0 , см/с
				ρ_b/ρ_s	U , см/с	ρ_b/ρ_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

U_0 – экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, c_s – удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s – насыпная плотность смеси, ρ_b/ρ_s – отношение плотности связующего и вещества смеси, T_{ad} – адиабатическая температура горения, x , масс. % – содержание никеля в смеси, U – экспериментальная скорость фронта горения при различном содержании ПВБ.

Эксперименты показывают, что скорость снижается при добавке никеля независимо от содержания ПВБ. Эта зависимость соответствует уменьшению адиабатической температуры горения T_{ad} . В соответствии с результатами термодинамических расчетов с использованием программы THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>), продукт должен состоять из двух фаз TiC и Ni. Уменьшение скорости горения смеси Ti+C при добавлении никеля было показано

как для образцов из порошковых, так и гранулированных смесей (Ti+C)-xNi [79,109].

Более наглядно полученные зависимости скоростей горения U от количества Ni в смеси для (смесей А) показаны на рисунке 4.7 (кривая 1), а для (смесей Б) - на рисунке 4.8 (кривая 1). Как видно из экспериментальных результатов (смотри таблицу 4.4), смеси Б горят с большей скоростью, по сравнению со смесями А с аналогичным содержанием никеля. Этот результат возможен за счет увеличения спутного потока газообразных продуктов разложения (ПР) ПВБ.

Для вычисления прибавки скорости горения за счет потока газообразных продуктов разложения поливинилбутираля были проведены опыты на смесях, гранулированных без ПВБ. Были измерены экспериментальные скорости горения U_0 без потока газов. Измеренные скорости горения шихты без ПВБ U_0 для смесей с разным содержанием Ni приведен в таблице 4.4. Прирост скорости горения $U - U_0$ в зависимости от количества Ni в смесях А показан на рисунке 4.7 (кривая 3), а в смесях Б - на рисунке 4.8 (кривая 3).

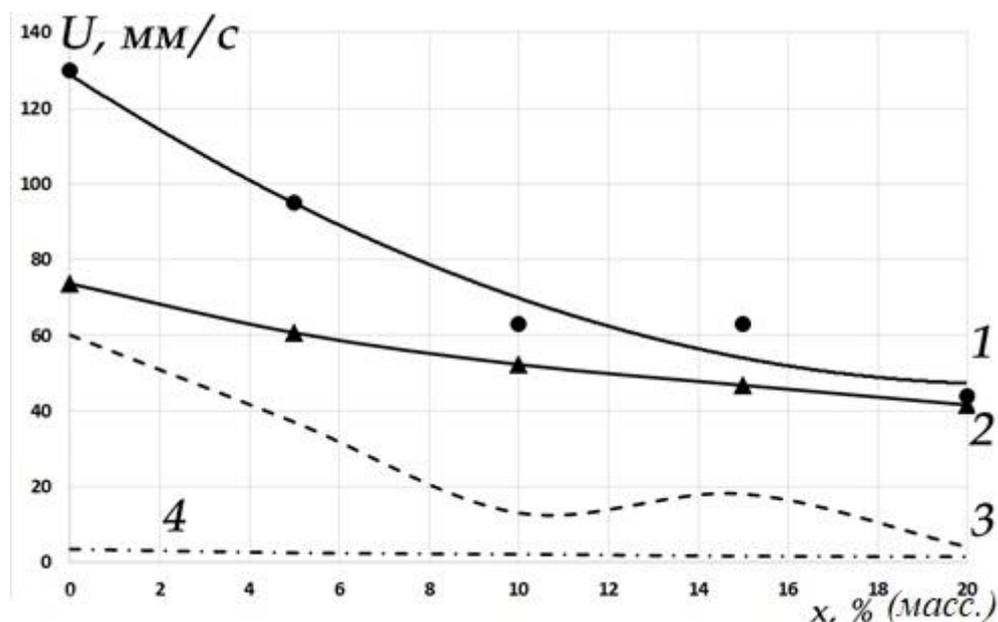


Рисунок 4.7 – Скорости горения смесей А в зависимости от содержания Ni в процентах: (1) – экспериментальная скорость горения U ; (2) – скорость фронта по теории фильтрационного горения $U_f = U_0 [1 + \rho_b c_g / (c_s \rho_s)]$; (3) – экспериментальный прирост скорости горения $U - U_0$; (4) – расчетный прирост скорости горения $U_f - U_0$

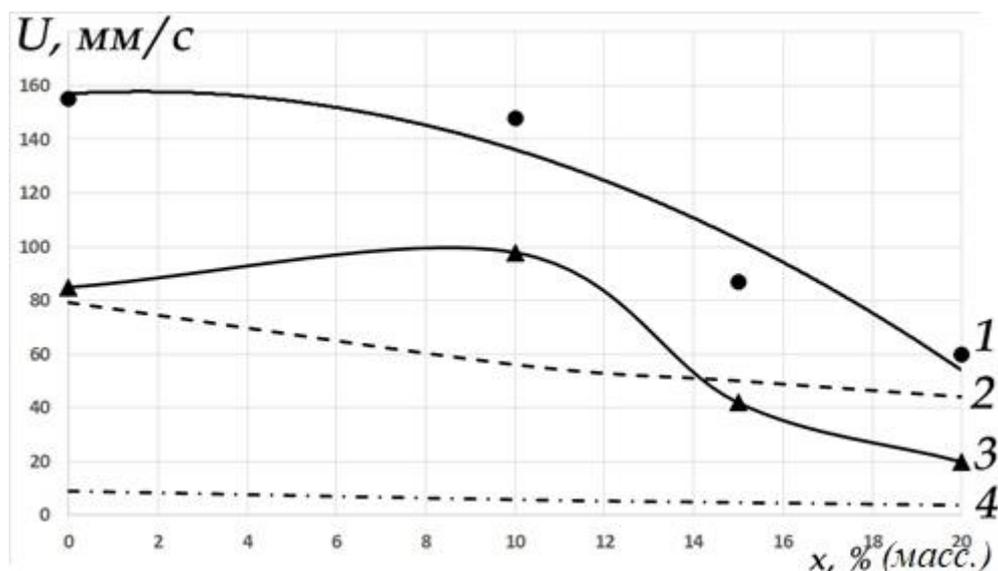


Рисунок 4.8 – Скорости горения смесей Б в зависимости от содержания Ni в процентах: (1) – экспериментальная скорость горения U ; (2) – скорость U_f по формуле (2); (3) – экспериментальный прирост скорости горения $U - U_0$; (4) – расчетный прирост скорости горения $U_f - U_0$

Для расчета скорости горения в спутном потоке газа ПР ПВБ воспользуемся теорией фильтрационного горения (ТФГ) [96, 110]. По ТФГ максимально возможная скорость горения U_f выражается следующим образом:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / (c_s \rho_s) \quad (4.14)$$

Здесь U_0 – экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, G_g – массовый расход газа, ρ_g – плотность и c_g – удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ, c_s – удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s – насыпная плотность смеси. Величину массового потока газа можно выразить как $G_g = U_f \rho_b$, где ρ_b – масса связующего вещества в единице объема.

Подставим выражение для G_g в 4.14:

$$U_f = U_0 + U_f \rho_b c_g / (c_s \rho_s) \quad (4.15)$$

Преобразовав, получаем:

$$U_f = U_0 / (1 - \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \quad (4.16)$$

В проведенных экспериментах отношение плотности связующего и вещества смеси $\rho_b / \rho_s \sim 1-2\%$, то есть $\rho_b c_g / (c_s \rho_s)$ мало. Соответственно (4.16) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0 / (1 - \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \approx U_0 (1 + (\rho_b c_g / (c_s \rho_s))) \quad (4.17)$$

Применив выражение (4.17), оценим влияние количества ПВБ на скорость горения. Для расчета необходимо оценить теплоемкость продуктов разложения ПВБ. Пр ПВБ состоят из смеси углеводородов и водяного пара. Разложение поливинилбутираля описывается стехиометрическим уравнением:



соответственно, удельная теплоемкость продуктов разложения c_g при температуре 300°C составляет ~2500 Дж/(кг·К). Расчеты показывают, что второй член выражения (4.17) при использованных экспериментальных значениях ρ_b/ρ_s 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 рисунке 4.7 (кривая 4), а в смесях Б - на рисунке 4.8 (кривая 4). Видно, что для всего диапазона концентраций Ni прибавки скорости горения $U_f - U_0$ по формуле (4.17) за счет потока продуктов разложения ПВБ ниже по сравнению с наблюдаемыми в экспериментах $U - U_0$ (сравни кривые 3, 4 на рисунках 4.7 и 4.8), и разница тем больше, чем ниже содержание никеля [114, 115].

Следовательно, полученные экспериментальные результаты нельзя объяснить в рамках теории фильтрационного горения. Для объяснения обратимся к другому возможному режиму горения гранулированных систем в потоке газа-конвективному [96, 110].

Первые описания конвективного режима горения гранулированных смесей $Ti+xS$ ($x=0,5;0,75;1$) в спутном потоке азота были сделаны в работе [31]. В исследовании [31] описано, что для конвективного режима характерна высокая скорость, которая реализуется за счет потока активного газа, который поджигает с поверхности гранулы. Реализуемая в конвективном режиме скорость горения выше чем возможная по ТФГ. Однако возникает вопрос, как могут продукты разложения поливинилбутираля обеспечить поток газа, поджигающий с поверхности гранулы? Для объяснения данного эффекта необходимо обратить внимание на двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме [97, 101,

106]. Время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно оценить по формуле:

$$t = d/U \quad (4.18)$$

Для экспериментальных скоростей горения U гранул характерного размера $d = 1$ мм время воспламенения изменяется при варьировании содержания Ni в смеси от 0 до 20% от 0,008 с до 0,023 с для смесей А и от 0,006 с до 0,017 с для смесей Б. Время тепловой релаксации гранулы выражается как:

$$t_h = r^2/a \quad (4.19)$$

где $r = d/2$, a – коэффициент температуропроводности. Подставляя $a = 10^{-2}$ см²/с [100]), получаем, $t_h = 0,25$ с. Видим, что для всех исследованных смесей $t_h \gg t$, значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Таким образом, выполнено необходимое условие для реализации конвективного режима [114, 116].

Наглядная схема процесса горения образца в конвективном режиме показана на рисунке 4.5. Во фронте воспламенения структура фронта горения в масштабе каждой гранулы является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества гранулы U_0 . Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности, препятствуя нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (4.18, 4.19), за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает разложиться рисунок 4.5 б. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя горячие продукты рисунок 4.5 в. Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа (механизм спутной фильтрации).

Из анализа рисунков 4.7, 4.8 следует, что влияние количества ПВБ на скорость горения имеет сильную зависимость от содержания никеля в смеси, то есть от кондуктивной скорости горения U_0 смеси. Воспламенение гранулы, в

результате нагрева с поверхности горячим потоком газа, происходит, когда прогреется слой толщиной порядка $h = a/U_0$ (a принимается равным 10^{-2} см²/с [100]). На рисунке 4.9 кривая (2) показывает толщину прогретого слоя h для гранул с разным содержанием Ni.

В линейном приближении можно рассчитать объем прогретого слоя необходимого для воспламенения. При условии, что гранула имеет сферическую форму, объем прогретого слоя при воспламенении соответствует выражению $3h/r$. Следовательно, для гранул с диаметром 1 мм, для воспламенения нужно прогреть ~ 8% массы гранулы в смеси Ti+C. Для смеси с 10, 15, 20% никеля необходимо прогреть ~12, 13 и 15% массы гранулы соответственно. Соответственно, количество тепла, необходимое для воспламенения данных смесей отличается. Необходимо учитывать, что время действия спутного потока ПР ПВБ ограничено временем сгорания гранулы за фронтом воспламенения.

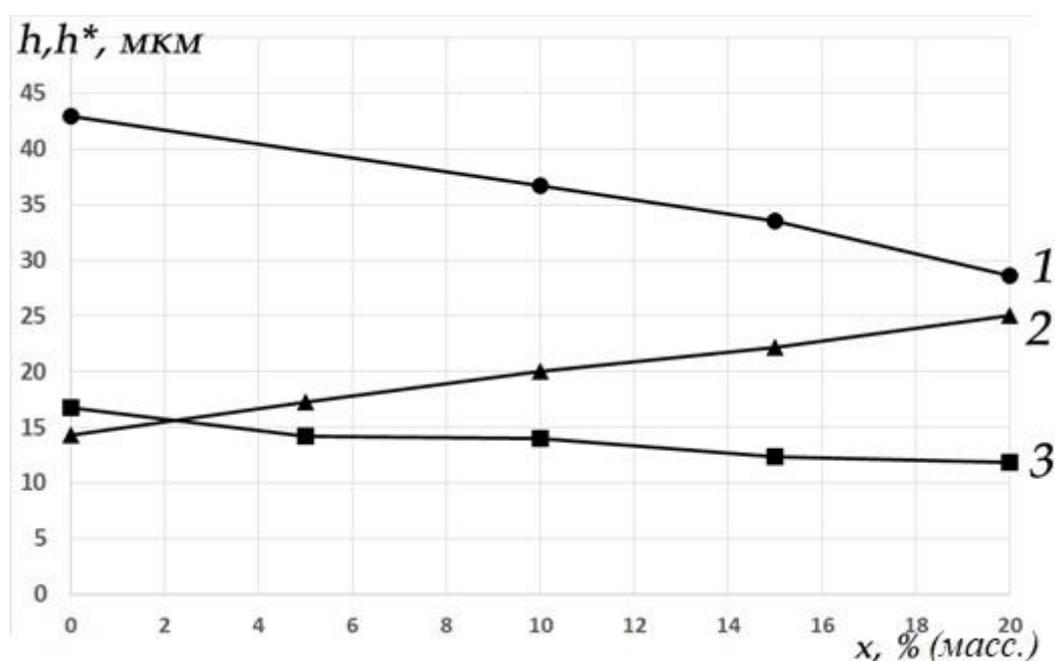


Рисунок 4.9 – Зависимость h (кривая 2) и h^* (кривые 1,3) от содержания никеля в смеси x при $T_{ig} = 1155$ К: (1) – для смесей Б и (3) – для смесей А

Оценим возможность зажигания в конвективном режиме гранулы теплом горячих ПР ПВБ, т.е. выполнения достаточных условий воспламенения гранулы $h^* > h$, где h^* – толщина поверхностного слоя гранулы, которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Поскольку тепло горячих ПР ПВБ

$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g$ тратится на нагрев поверхностного слоя гранул от начальной температуры до температуры зажигания $(T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r$, то в стационарной волне горения имеет место следующее балансное соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r \quad (4.20)$$

где T_g - температура горячего газа, T_0 - начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} - температура воспламенения. Из соотношения (4.20) следует, что глубина слоя h^* , который необходимо прогреть до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ не зависит от величины U . Из результатов работы [97] следует, что возможность реализации конвективного режима горения зависит от значения T_{ig} . Понижение температуры воспламенения способствует переходу в конвективный режим горения. Из общих соображений понятно, что при таком небольшом содержании ПВБ в смеси, и, небольшом массовом потоке ПР ПВБ, для перехода в конвективный режим горения воспламенение гранул должно быть облегчено. Для вычисления h^* в качестве температуры воспламенения принята температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане ($T_{ig} = 1155$ К). Подставляя в выражение (4.20) параметры смесей из таблицы 4.4, значения температур $T_g = T_{ad}$, $T_0 = 300$ К и принимая $c_g \approx 2500$ Дж/(кг·К), получаем оценку h^* .

На рисунке 4.9 показаны результаты расчетов h^* для смесей Б (кривая 1) и А (кривая 3) с разным содержанием никеля x наряду с толщиной слоя h (кривая 2), который необходимо нагреть для воспламенения гранул. Сравнивая кривые (1), (3) с кривой (2) можно оценить, при каком содержании никеля в смесях (Ti+C)- x Ni тепла продуктов разложения поливинилбутирала будет достаточно для выполнения необходимого условия воспламенения гранулы $h^* > h$. На графике наглядно видно, что для смесей с малым содержанием поливинилбутирала (смеси А) $h^* > h$ лишь при содержании никеля $x < 3\%$ (масс.), в этой области и реализуется конвективный режим. По результатам расчетов для смесей А с большим содержанием металлической связки характерна реализация кондуктивного (фильтрационного) режима. Расчеты для смесей Б указывают на реализацию во всем диапазоне содержания Ni $x = 0-20\%$ (масс.) конвективного режима горения.

Для смесей А с содержанием никеля $\geq 10\%$, исходя из графика на рисунке 4.9 должен реализоваться кондуктивный (фильтрационный) режим, т.е. соответствовать формуле (4.17). Однако, из рисунка 4.7 видно, что скорость горения, полученная в ходе проведения экспериментов, выше, чем рассчитанная по формуле (4.17). Данное противоречие может быть результатом того, что для расчета U_f по формуле (4.17) в качестве значения скорости горения в отсутствие потока газа использованы значения U_0 для смесей с другой температурой воспламенения. U_0 – скорости полученные экспериментально на образцах, не содержащих ПВБ. При отсутствии ПВБ воспламенение гранулы возможно при нагреве ее в точке контакта до температуры плавления титана (1933 К). При данной температуре начинается взаимодействие частиц титана с сажей [117, 118]. Наличие ПВБ может оказать влияние на воспламенение гранул за счет реакции взаимодействия титана с ПР ПВБ, которая начинается при температуре фазового перехода в Ti (1155 К). В свою очередь снижение температуры воспламенения в кондуктивном механизме горения приводит к уменьшению времени передачи горения между гранулами, и, таким образом, возрастает скорость горения. Таким образом, расчет по формуле (4.17) с использованием экспериментально полученного значения U_0 является оценкой снизу. Для проверки правильности выбора температуры воспламенения 1155 К на рисунке 4.10 приведены зависимость от содержания никеля толщины прогретого слоя гранулы h (кривая 2) и глубины слоя h^* , нагреваемого до температуры воспламенения $T_{ig} = 1933$ К потоком ПР ПВБ в стационарной волне конвективного горения, для смесей Б (1) и А (2). Как видно из рисунка 4.10, условия реализации конвективного режима не выполняются для смесей А и Б во всем диапазоне использованных концентраций Ni в смеси [114 – 116].

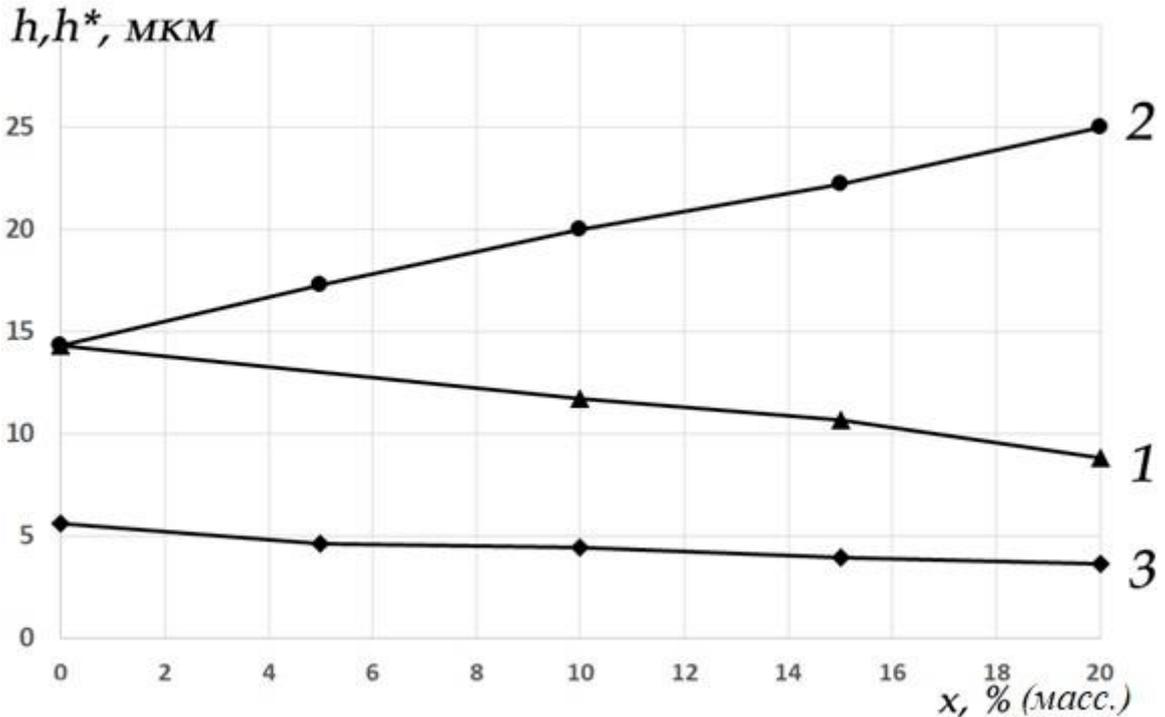


Рисунок 4.10 – Зависимость h (кривая 2) и h^* (кривые 1,3) от содержания никеля в смеси x при $T_{ig} = 1933$ К: (1) для смесей Б и (3) – для смесей А

Следует отметить, что еще одним препятствием для перехода горения в конвективный режим является то, что за фронт воспламенения попадает не весь ПВБ, а только неразложившаяся в зоне прогрева гранулы часть. Это оказывает влияние на ρ_b в левой части соотношения (4.20), соответственно, уменьшается h^* . Следовательно, решающими факторами, определяющими возникновение конвективного режима горения в потоке ПР ПВБ, являются произведение $\rho_b c_g$ и скорость горения смеси в отсутствие потока газа U_0 .

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 (4.20), увеличение размера гранул r при неизменности всех остальных параметров расширяет область реализации конвективного режима горения, т.к. при этом увеличивается h^* .

В отличие от работы [119], где при содержании в шихте 15% Ni (масс.) в продуктах синтеза наблюдались интерметаллиды, в исследованных нами смесях зависимость фазового состава от количества ПВБ и никеля в смеси отсутствовала.

Фазовый состав, согласно РФА, соответствует термодинамическим расчетам, т.е. содержит только фазы TiC и Ni. Дифрактограммы полученных продуктов горения смесей (Ti+C)+15%Ni для разного содержания ПВБ представлены на рисунке 4.11.

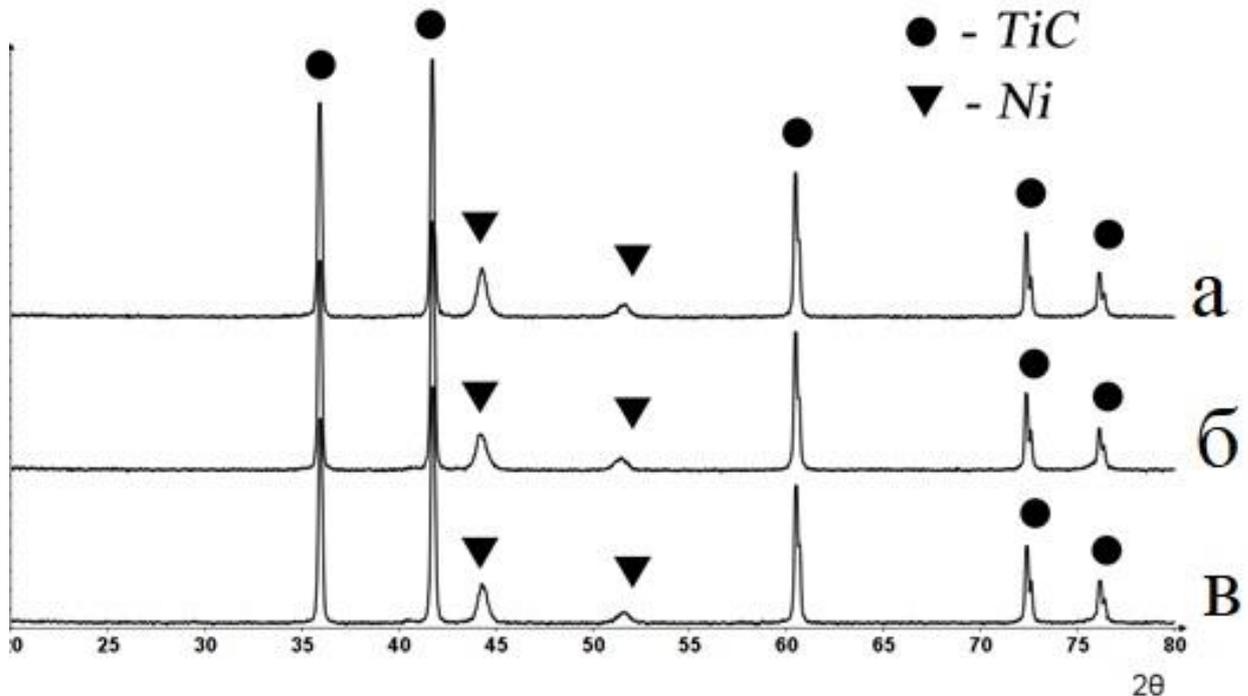


Рисунок 4.11 – Дифрактограммы продуктов горения смесей (Ti+C)+15% Ni при содержании ПВБ: ~2% – (а), ~1% – (б) и без ПВБ – (в) (масс.)

В соответствии с задачами работы, были проведены исследования влияния варьирования количества ПВБ на размол полученных продуктов. Для оценки влияния образцы состава (Ti+C)+Ni 20% (масс.) с различным содержанием ПВБ (0, ~1, ~2% масс.) были поочередно размолоты в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette. Обработку проводили в течении 5 минут на режиме 320 об/мин с шарами из оксида циркония (диаметр шаров 8 мм), соотношение массы шаров и смеси 30:1. После этого был проведен отсев фракции менее 250 мкм. Результаты приведены на рисунке 4.12.

Как видно из рисунка, наибольший выход фракции <250 мкм зафиксирован для смеси, содержащий ~2 % ПВБ, т.е. увеличение количества ПВБ приводит к облегчению размола полученных продуктов. Также стоит отметить, что был проведен РФА отсеянной фракции. По результатам РФА отсеянная фракция содержит две фазы: TiC, Ni. Также был произведен размол синтезированного

образца из порошковой смеси состава (Ti+C)+Ni 20% (масс.). При размоле в условиях, аналогичным гранулированным образцам, за 5 минут с поверхности порошкового спека намолотилось ~5 % массы образца. Приведенные результаты наглядно демонстрируют преимущества применения гранулированных смесей для получения композиционных порошков методом СВС.



Рисунок 4.12 – Размол продуктов синтеза (Ti+C)+Ni 20% (масс.)

Проведенные эксперименты демонстрируют влияние содержания поливинилбутирала на режим горения гранулированных смесей. Добавка небольших количеств ПВБ (до 2 % масс.) может оказать существенное влияние на закономерности горения. Результаты, полученные в ходе работ, представляют ценность при выборе режима синтеза композиционных порошков из гранулированных составов. Варьируя количество ПВБ можно обеспечить реализацию конвективного либо кондуктивного режима. При увеличении реактора, а прежде всего, длины засыпки возрастает давление внутри реакционного оборудования. Повышение скорости горения приводит в свою очередь к увеличению скорости выделения газообразных продуктов разложения ПВБ. В соответствии с теорией фильтрации, для отвода увеличивающегося количества газообразных продуктов давление возрастает. В конвективном режиме горения

скорость фронта воспламенения квадратично зависит от массового потока газа [101]. 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 [105], 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, следовательно, экспоненциально растет давление внутри реактора. На основании изложенного, для обеспечения стабильной и безопасной работы укрупненных реакторов следует проводить синтез в кондуктивном режиме горения [114 – 116].

Заключение

Экспериментально определено значение скорости фронта горения гранулированной смеси $(Ti+C)-xNi$ при $x = 0, 5, 10\%, 15\%, 20\%$.

С помощью сравнения расчетных скоростей горения по ТФГ и экспериментальных данных сделан вывод о реализации конвективного режима горения в гранулированной смеси $(Ti+C)-xNi$ при массовом содержании ПВБ ~ 1 - 2 % (масс.).

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.

На основании экспериментального и теоретического анализа процесса горения сделан вывод о том, что воспламенение гранул $(Ti+C)-xNi$ в конвективном режиме происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 К).

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.

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.

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

4.3. Макрокинетика горения гранулированных смесей (Ti+C)-xNi.

Влияние размера гранул

Ранее в главе 3 была описана возможность синтеза карбида титана с никелевой связкой. При этом гранулирование спиртовым раствором поливинилбутираля (ПВБ) позволило стабилизировать процесс и фазовый состав продуктов. Однако при исследовании горения гранулированных смесей $(1-x)(\text{Ti}+\text{C})-x\text{Ni}$ ($x \leq 0,2$) в зависимости от содержания Ni и ПВБ [114 – 116] 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, то есть поджигают с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость горения, чем следует из расчетов по теории фильтрационного горения [120]. В работе [114] теоретически предсказано, что в отсутствие внешнего потока газа определяющими факторами перехода в конвективный режим горения является не только содержание ПВБ в смеси и скорость горения гранул, приготовленных без ПВБ, но и размер гранул. Однако влияние таких важных характеристик смесей как размер гранул на процесс горения изучено не было.

Для исследования закономерностей горения при варьировании размера гранул проведены эксперименты на смесях $90\%(\text{Ti}+\text{C})+10\%\text{Ni}$ и $80\%(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ (масс.) с содержанием ПВБ порядка 1% (масс.). В соответствии с результатами работ [114 – 116] при таком содержании Ni и ПВБ в смеси для фракции 0,6–1,6 мм горение проходило в кондуктивном режиме.

Использованные вещества и реагенты приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	< 34 мкм	< 54 мкм
Никель	НПЭ	НПЭ	<100	<150
Сажа	П-803	П-803	<2,5 мкм	< 4 мкм
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85				
Спирт этиловый технический 95%				

Эксперименты проводили на гранулах следующих фракций: 0,4-0,8; 0,8-1,2; 1,4-2 мм, а также фракции 0,6-1,6 мм для сравнения с результатами предыдущих экспериментов [114]. Для расчетов за размер гранул принималось среднее значение диаметра в каждой фракции: $d = 0,6$; 1 ; $1,7$ мм и $d = 1,1$ мм, соответственно. На рисунке 4.13 приведены фотографии шихты из гранул двух фракций смеси 80%(Ti+C)+20 %Ni (масс.).

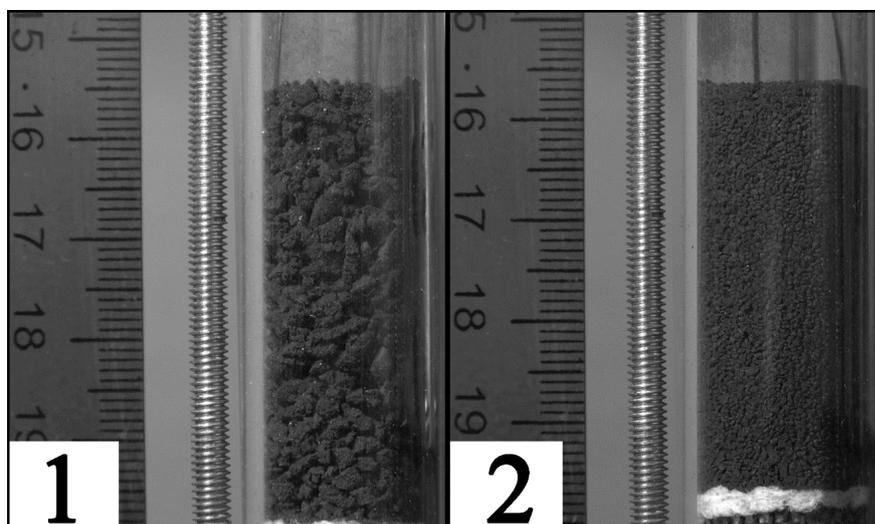


Рисунок 4.13 – Фотографии шихты из гранул фракции 1,7 мм (1) и 0,6 мм (2) состава 80%(Ti+C)+20 %Ni (масс.) перед проведением синтеза

Была измерена плотность гранул объемным способом (более подробно методика описана в главе 2) с использованием дистиллированной воды и мелкодисперсного корунда (≤ 50 мкм). Плотность составила $1,9 \text{ г/см}^3$ для всех исследованных фракций [121].

Экспериментальные результаты, полученные при горении четырех фракций гранулированных смесей с содержанием Ni 10% и 20%, где в качестве связующего вещества содержалось около 1% ПВБ приведены в таблице 4.6. Скорости горения фракции № 4 в пределах ошибки измерения совпадают с данными, полученными при исследовании влияния количества ПВБ на смеси (Ti+C)-xNi. Адиабатические температуры горения смесей были рассчитаны с использованием программы THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>).

Таблица 4.6 – Скорости горения гранул (100%-x)(Ti+C)-xNi разных фракций в отсутствие потока газа

№	Фракция, мм	d, мм	<i>U, мм/с, x=10%</i>	<i>U, мм/с, x=20%</i>
			<i>T_{ad} = 3144 K</i>	<i>T_{ad} = 3037 K</i>
1	0,4-0,8	0,6	51	34
2	0,8-1,2	1,0	64	37
3	1,4-2,0	1,7	78	43
4	0,6-1,6	1,1	63	40

Для оценки влияния гранулирования на процесс горения исследовалось также горение порошковых смесей того же состава, т.е. с разбавлением эквимолярной смеси Ti+C никелем на 10 и 20% (масс.) (смотри рисунок 4.14).

Как видно из рисунка 4.14, скорость горения порошковой смеси с 10 % Ni не превышает скорость горения смеси с 20% Ni (масс.), в гранулах же обнаружена обратная тенденция. В работе [88] не объясненным остался факт увеличения скорости горения смеси (Ti+C)-xNi при изменении содержания никеля в смеси до 25% (0<Ni<25%), хотя температура горения монотонно понижалась. Очевидно, что выражения для скорости горения, следующие из теории «безгазового горения» [40,46,88,122], даже качественно не описывают такие результаты, т.к. предполагают рост скорости горения при увеличении температуры горения. Возможной причиной такого несоответствия является отсутствие учета этой теорией примесного газовыделения.

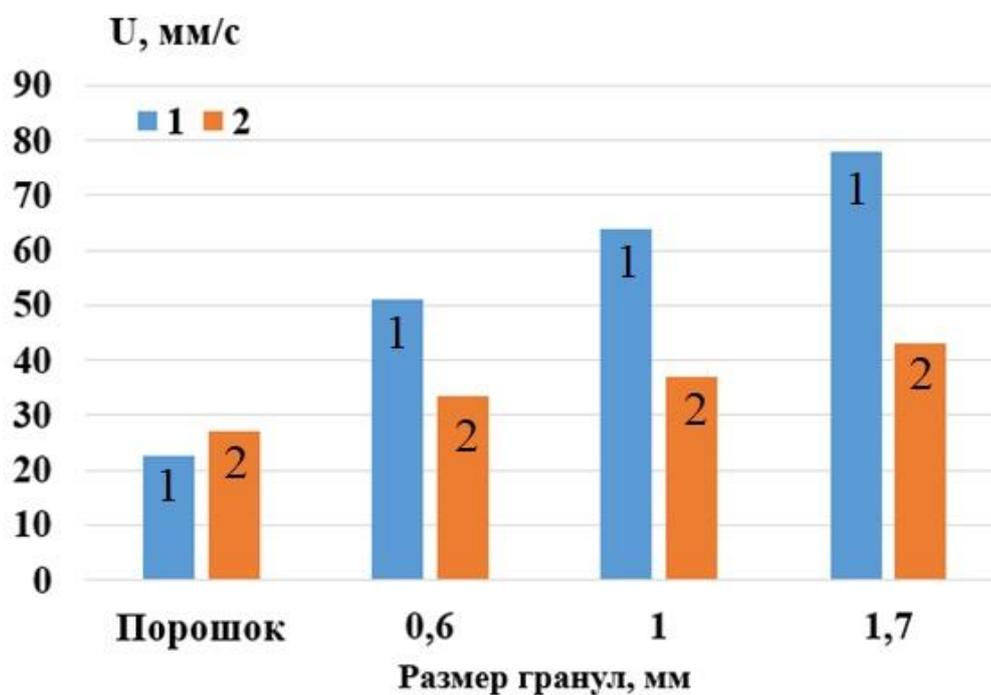


Рисунок 4.14 – Скорости горения порошковых и гранулированных смесей $90\%(Ti+C)+10\%Ni$ – (1) и $80\%(Ti+C)+20\%Ni$ (масс.) – (2) с гранулами разного размера

Используя конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ) [60] можно объяснить данные, полученные в данной работе, и в работе [88]. В рамках ККМГ увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) приводит к снижению скорости горения, а за фронтом – к ее увеличению. При разбавлении 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 [123 – 125].

На рисунке 4.14 видно, что скорости горения гранулированных смесей всех фракций выше, чем у порошковых как с 10%, так и с 20% Ni. Данные результаты объясняются тем, что в гранулированной смеси, в отличие от порошковой, другая структура, соответственно, отличается и механизм распространения волны горения. В гранулированных смесях течение расплава ограничено размерами гранулы, а высокая газопроницаемость гранулированных образцов обеспечивает

фильтрацию примесных газов [126]. 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 ее горения. Полученные 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 [127], где переход от сплошного образца из $Ti+0.6Si$ к образцу, составленному из прессованных дисков, положенных друг на друга, приводил к уменьшению скорости горения.

Из данных таблицы 4.6 следует, что увеличение размера гранул d с 0,6 до 1,7 мм приводит к повышению скорости горения. Предположим, что, при отсутствии внешнего потока газа, основным механизмом передачи тепла между гранулами является кондуктивный [108]. Тогда можно рассчитать такие характеристики, как скорость сгорания вещества гранулы v_{com} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} (время воспламенения гранулы) считая, что они одинаковы для гранул разных размеров.

Необходимо оценить, зависит ли время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} в зависимости от их размера. Для гранул размером d оценка сверху для времени прохождения фронта горения по грануле t (включая время передачи горения от гранулы к грануле) может быть сделана по экспериментальным значениям скорости горения U :

$$t = d/U \quad (4.21)$$

Если принять, что время прогрева гранулы до момента воспламенения порядка t (оценка сверху), то можно получить для глубины зоны прогрева h к моменту воспламенения:

$$h = (at)^{1/2} \quad (4.22)$$

где a – коэффициент температуропроводности смеси. Подставляя экспериментальные значения d и U (таблица 4.6) и принимая $a = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$ [100], получаем из (1), (2), что при изменении размера гранулы от 0,6 мм до 1,7 мм

глубина прогрева h возрастает с 0,011 мм до 0,022 мм при содержании Ni 10% и с 0,013 мм до 0,020 мм при содержании Ni 20% (масс.). Поскольку $h \ll d$ для всех фракций, значит, к моменту воспламенения гранула не прогревается полностью и процесс нагрева описывается моделью полубесконечного тела. Поэтому время передачи горения от одной гранулы к другой t_{ig} можно положить равным для гранул разных размеров одинакового состава. 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_{com} также можно считать одинаковой для гранул разных размеров [124].

Найдем скорость горения вещества гранул v_{com} и время передачи горения t_{ig} . 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_{ig} :

$$t = t_{com} + t_{ig} \quad (4.23)$$

Подставляя (4.23) в формулу (4.21) и заменяя t_{com} на d / v_{com} , получаем выражение, связывающее искомые значения v_{com} и t_{ig} с экспериментальными скоростями горения смесей U :

$$U = v_{com} d / (d + v_{com} t_{ig}) \quad (4.24)$$

Используя значения скоростей горения U для двух фракций смеси определенного состава, из системы двух уравнений с двумя неизвестными (4.25) можно определить искомые величины v_{com} и t_{ig} .

$$\begin{cases} U_1 = \frac{v_{com} * d_1}{(d_1 + v_{com} * t_{ig})} \\ U_2 = \frac{v_{com} * d_2}{(d_2 + v_{com} * t_{ig})} \end{cases} \quad (4.25)$$

Чтобы проверить результаты расчетов, по найденным значениям из (4.25) v_{com} и t_{ig} можно рассчитать скорость горения любой фракции и сравнить с полученными экспериментальными данными.

Подставив в (4.25) данные для фракций №1 и №2 (таблица 4.6) для смеси с содержанием Ni 10 % (масс.) произведем расчет, в результате получены значения: $t_{ig}=0,0061$ с, $v_{com}= 105,6$ мм/с. Используя найденные значения, рассчитаем скорость горения фракции № 3. Рассчитанная скорость составляет 76,6 мм/с, при этом среднее экспериментальное значение 78 мм/с. Следовательно, для гранул данного состава соблюдаются условия реализации кондуктивного режима горения. Проверить данный вывод можно подставив в (4.25) данные для фракций №1 и №3. Расчет дает $t_{ig}=0,0060$ с, $v_{com}= 111,2$ мм/с, откуда расчетная скорость горения для фракции №2 составляет 65,1 мм/с при экспериментальной 64 мм/с, а для фракции (№4) – 67,6 мм/с при экспериментальной 63 мм/с. Рассчитанные значения t_{ig} практически совпадают, а значения v_{com} находятся в пределах 10%, что соответствует разбросу экспериментальных скоростей горения шихты. Соответственно, при горении смеси Ti+C+10% Ni (масс.) применима модель кондуктивного теплообмена между гранулами.

Проведем аналогичные расчеты для смеси с 20% Ni (масс.). Подставив в (4.25) данные фракций №1 и №4 (таблица 4.6), получаем $t_{ig}=0,0064$ с, $v_{com}= 52,1$ мм/с. Используя полученные значения рассчитаем скорость горения фракции №3. Полученное значение 43,6 мм/с незначительно отличается от экспериментального (43 мм/с). Аналогичный расчет по данным для фракций №1 и №3 дает $t_{ig}=0,0061$ с, $v_{com}= 50,9$ мм/с. Рассчитанная по этим данным скорость горения фракции №2 равна 38,8 мм/с, что близко к экспериментальному 37 мм/с. Из расчетов видно, что и для смеси с 20% Ni (масс.) реализуется хорошее количественное совпадение с экспериментальными данными. Стоит отметить, что практически одинаковое время передачи горения от гранулы к грануле связано с низким объемным содержанием Ni. Таким образом, расчеты подтвердили правильность сделанных предположений о применимости модели кондуктивного теплообмена между гранулами для составов $(100\% - x)(Ti + C) + xNi$ ($x = 10\%, 20\%$) [123 – 125].

Сравним время передачи горения от гранулы к грануле $t_{ig} \approx 6$ мкс со временем сгорания вещества гранулы t_{com} . Для смеси с 10% Ni (масс.) 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 (масс.) – с 12 до 33 мкс. Из результатов сравнения t_{ig} и t_{com} следует, что горение гранулированных составов невозможно описать в рамках микрогетерогенной модели, т.к. в данной модели время передачи горения между частицами намного превышает время их сгорания.

Стоит отметить, что полученная скорость сгорания вещества гранул намного превышает скорость горения порошковых шихт того же состава. Отличием составов порошковой и гранулированной смеси является наличие в гранулах ~1% ПВБ, который, согласно анализу, не оказывает влияния на скорость горения, т.к. так как в данном случае преобладает кондуктивный механизм передачи горения от гранулы к грануле. Полученные результаты являются еще одним аргументом в пользу конвективно-кондуктивной модели горения [128], указывающей на примесное газовыделение как на один из главных факторов, определяющих скорость распространения волны горения в порошковых смесях.

В главе 3 был обнаружен конвективный режим горения для смесей (Ti+C)-xNi, $x \leq 20\%$ (масс.), при содержании никеля ниже 3%, для гранул фракции 0,6-1,6 мм (содержание ПВБ в смеси то же, что в настоящей работе). Данный режим является нежелательным при масштабировании процессов синтеза горением, т.к. не прогнозируем и может привести к скачкам давления в оборудовании. Одним из факторов, влияющих на смену режима горения при фильтрации продуктов разложения ПВБ, является изменение размера гранул-увеличение размера способствует переходу в конвективный режим. В настоящей работе показано, что несмотря на повышение скорости горения с ростом размера гранул, режим горения смесей (Ti+C)-xNi ($x = 10; 20\%$ масс.) остается кондуктивным.

Продукты синтеза гранулированных смесей представляют собой высокопористые хрупкие частицы. Высокую пористость и хрупкость получаемых продуктов обеспечивает выделяющийся примесный газ и продукты разложения поливинилбутирала, которые препятствуют коагуляции жидко-твердых капель, образующихся в процессе горения. Данные свойства получаемых продуктов являются ключевыми при измельчении до порошков необходимых фракций [124].

Для оценки зависимости состава продуктов от размеров гранул был проведен РФА. По результатам анализа отсутствует изменение фазового состава при варьировании размеров исходных гранул (рисунок 4.15).

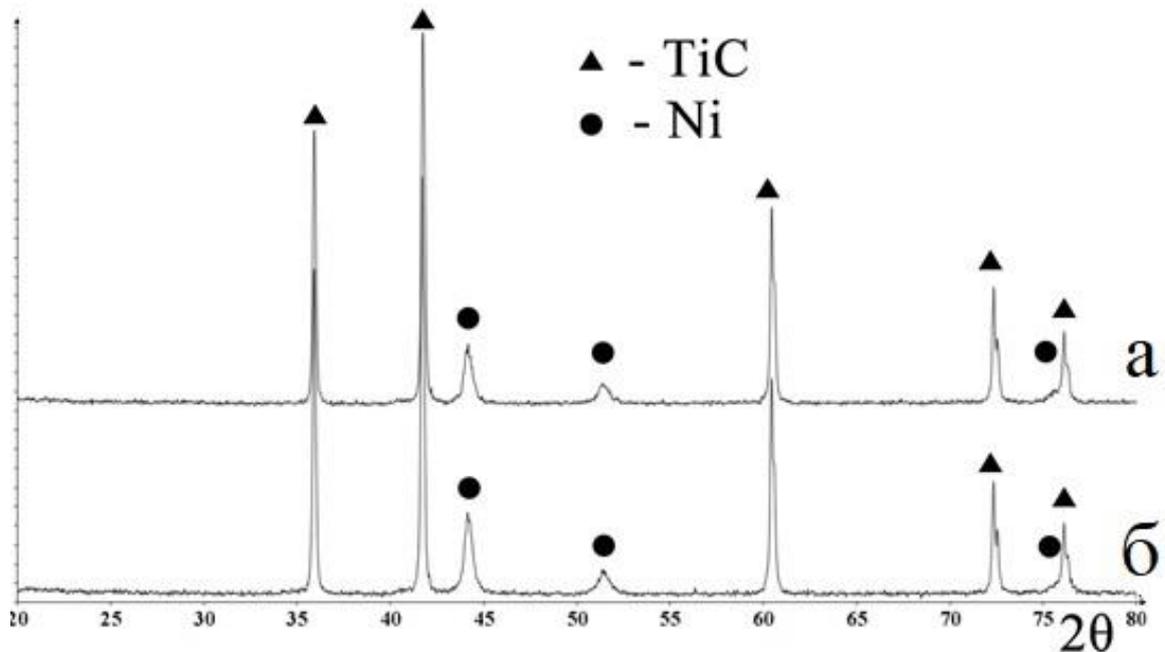


Рисунок 4.15 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси 80%(Ti+C)+20%Ni (масс.) для средних размеров гранул 0,6 мм (а) и 1,7 мм (б)

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности стабильного и безопасного синтеза [129] в укрупненных реакторах с большой длиной засыпки композитных материалов 10%(Ti+C)+90%Ni и 20%(Ti+C)+80%Ni (масс.) при использовании гранул размерами до 1,7 мм.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что скорости горения гранулированных смесей 10%(Ti+C)+90%Ni и 20%(Ti+C)+80%Ni (масс.), содержащих ~ 1% ПВБ, для фракций 0,4-0,8; 0,8-1,2; 1,4-2 и 0,6-1,6 мм оказались выше, чем у порошковых смесей того же состава, вследствие изменения механизма горения.

2. 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.

3. 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.

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

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ И СОСТАВА Ni-СОДЕРЖАЩЕЙ СВЯЗКИ НА СВС КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Cr-C

Двойной карбид титана-хрома (Ti,Cr)C, сохраняя основные свойства карбида титана (высокую температуру плавления, твердость, коррозионную стойкость, стойкость к абляции), обладает более высокой стойкостью к окислению за счет образования защитного слоя из оксида хрома Cr₂O₃ [130]. Для уменьшения хрупкости и повышения адгезии при напылении защитных покрытий в порошки на основе двойных карбидов титана-хрома вводится металлическая связка – Ni, Mo, NiCr, Cu и др. [131, 132].

Среди известных методов получения композитов на основе двойных карбидов [133] самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) отличается сочетанием низкого энергопотребления, высокой скорости процесса, чистоты и однородности продукта, получаемого за один технологический цикл. Эти особенности СВС обусловлены плавлением отдельных компонентов исходной смеси в процессе синтеза, что приводит к диспергированию реагентов и повышению однородности продуктов синтеза [134]. В работах [135, 136] изучалось влияние содержания Cr и соотношения Ti/C на СВС двойного карбида титана-хрома. В экспериментах использовались прессованные таблетки из порошковых смесей. Авторы связали смещение положения характерных пиков двойного карбида титана-хрома с изменением расчетной температуры горения при варьировании содержания компонентов смесей. При опытно-промышленном СВ-синтезе двойного карбида титана-хрома из порошковой шихты [137] полученный карбид дробили для дальнейшего плакирования металлической связкой.

В данной работе для получения порошка двойного карбида титана-хрома с металлической связкой будет использоваться гранулированная шихта. Можно предположить, что использование гранулированной шихты позволит получить продукт в виде хрупкого спека, легко разделяемого на отдельные гранулы, размол которых до порошкообразного состояния будет менее энергозатратным. Это предположение основано на наших результатах (смотри, например, [92]), согласно

которым при горении гранулированных составов Т-С даже при наличии металлической связки гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. Грануляция исходной смеси позволяет также нивелировать влияние разного содержания примесных газов и влаги в шихте и обеспечить стабильность свойств получаемых продуктов [31].

В настоящей работе исследован процесс СВС гранулированной смеси Ti-Cr-C с никельсодержащей связкой при различном соотношении компонентов. Также исследовали микроструктуру и фазовый состав полученных продуктов. Для выяснения влияния гранулирования на процесс синтеза параллельно выполнены эксперименты для порошковых смесей того же состава.

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	<34мкм	<54мкм
Хром	ПХМ-1М	ПХМ-1М	<24мкм	<65мкм
Сажа	П-803	П-803	<2,5мкм	<4мкм
Никель	НПЭ-1	НПЭ-1	<100мкм	<150мкм
Нихром	X20H80	X20H80	<75мкм	<142мкм
Нихром	X40H60	X40H60	<88мкм	<157мкм
Поливинилбутираль				
Спирт этиловый технический 95%				

Состав исходных смесей, не содержащих связку, рассчитывался на получение конечного продукта 70%TiC/30%Cr₃C₂ (масс.) и 80%TiC/20%Cr₃C₂ (масс.). Также использовались смеси, содержащие 20% (масс.) никеля или нихрома. Обозначение использованных смесей и их элементный состав приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Обозначение и состав гранулированных смесей (М1-М8) и никельсодержащих связок (В1-В3)

Обозначение	Состав, масс. %	Элементный состав, масс. %			
		Ti	Cr	C	Ni
В1	Ni	-	-	-	100,0
В2	Нихром Х20Н80	-	20,0	-	80,0
В3	Нихром Х40Н60	-	40,0	-	60,0
М1	70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C)	56,0	26,0	18,0	-
М2	80%М1+20%В1	44,8	20,8	14,4	20,0
М3	80%М1+20%В2	44,8	24,4	14,4	16,0
М4	80%М1+20%В3	44,8	28,2	14,4	12,0
М5	80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C)	64,0	17,2	18,8	-
М6	80%М5+20%В1	51,2	13,8	15,0	20,0
М7	80%М5+20%В2	51,2	17,8	15,0	16,0
М8	80%М5+20%В3	51,2	21,8	15,0	12,0

При выборе начальных составов гранулированной смеси опирались на описанный в [137] способ получения двойного карбида титана-хрома. В ходе работ были произведены корректировки составов, которые будут описаны ниже.

Исследование процесса горения гранулированных и порошковых смесей М1, М2, М5, М6 было проведено на установке, описанной в главе 2. По результатам исследований, гранулированные смеси горят в среднем в 1,5 раза быстрее порошковых аналогичного состава. Так, скорость горения состава М1 составляла 22 мм/с для гранулированной смеси и 14 мм/с для порошковой, а состава М2 – 9 мм/с и 6 мм/с, соответственно. Наблюдалось визуальное отличие в горении порошковых и гранулированных смесей М5 и М6. Для горения гранулированных смесей характерен устойчивый характер, плоский фронт, тогда как в порошковых смесях не наблюдался плоский фронт, следовательно, сравнение скоростей горения

было невозможно. Фазовый состав продуктов гранулированных и порошковых смесей без связки (M1, M5) не отличался [138 – 141].

Для всех исследованных смесей было характерно явление послесвечения длительностью от 8 до 14 с (рисунок 5.1). Данное явление говорит о том, что для этих смесей химические процессы с выделением тепла продолжаются и после прохождения фронта волны горения. Для проверки этого вывода были проведены эксперименты по горению гранулированной смеси Ti+C. Опыты показали отсутствие послесвечения и более быстрое остывание смеси Ti+C, хотя ее температура горения выше, чем в смеси Ti-Cr-C. При этом для смесей без металлической связки в продуктах горения помимо (Ti, Cr)C присутствует фаза TiC (рисунок 5.2). Однако, на спектрах РФА продуктов синтеза смесей M1, полученных в полупромышленном СВС-реакторе (рисунок 5.3), фаза TiC отсутствует.

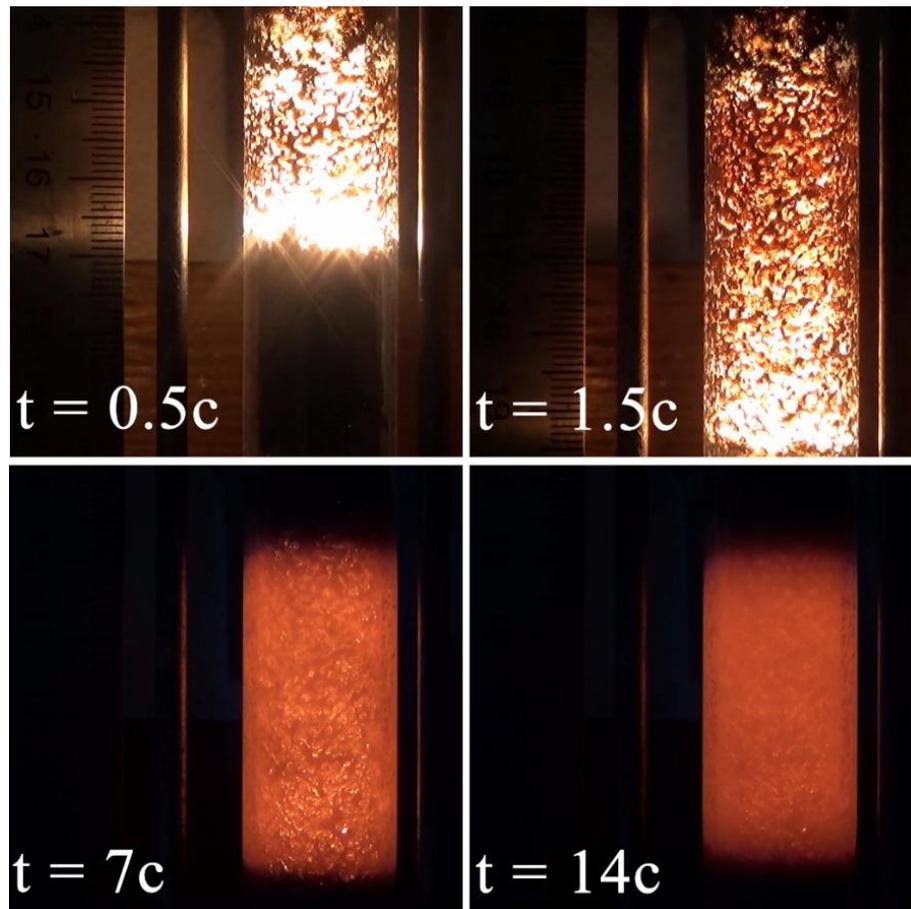


Рисунок 5.1 – Кадры видеосъемки процесса горения гранулированной смеси M5 в разные моменты времени (время в секундах с момента поджига)

Для объяснения отличия фазового состава продукта, полученного в различных условиях, необходимо учесть стадийность процесса химического превращения и разницу во временах остывания продуктов. В полупромышленный СВС-реактор засыпается 12 кг смеси, что почти в сто раз больше, чем в лабораторную установку, следовательно, отличается время остывания продуктов. Более длительное время остывания в полупромышленном реакторе обеспечивает более высокую полноту превращения. В рамках предложенного стадийного механизма превращения становится понятным присутствие фазы TiC в продуктах горения образцов маленького объема, поскольку это самое тугоплавкое соединение ($T_{\text{melt}} = 3200 \text{ K}$) в составе промежуточных продуктов. Лабораторные образцы успевают остыть раньше, чем завершается образование (Ti,Cr)C.

Рассмотрим фазовый состав получаемых продуктов с металлической связкой. РФА продуктов горения смеси M1 показал, что продукт представляет собой двойной карбид титана-хрома (Ti,Cr)C с небольшой долей TiC (рисунок 5.2 а). С добавлением 20%(масс.) Ni (смесь M2) происходят изменения фазового состава продуктов горения (рисунок 5.2 б): появляются фазы карбидов хрома и нихрома. Пики основной фазы (Ti,Cr)C смещаются в сторону меньших углов, что, в соответствии с результатами [135], говорит об уменьшении содержания хрома в двойном карбиде (Ti,Cr)C. В увеличенном масштабе смещение одного из пиков фазы (Ti,Cr)C при различном составе связки (сверху вниз а, б, в, г) показано на том же рисунке вверху. Наличие фазы нихрома показывает, что в процессе горения часть хрома оказалась связана с никелем [137].

Чтобы выяснить влияние масштабного фактора на состав продуктов синтеза смесей с металлической связкой, было проведено сравнение РФА образцов, полученных в данной работе (рисунок 5.2 а) с образцами, синтезированными в полупромышленном реакторе (рисунок 5.3 а). При синтезе в СВС-реакторе использовали порошковые смеси состава M1, M2, масса засыпаемой шихты 12кг [137]. По данным РФА образцы, полученные в СВС-реакторе, не содержат фазу TiC, в отличие от образцов, полученных в лаборатории. Добавление 20%(масс.) Ni (состав M2) в исходную шихту приводит к появлению фаз карбидов хрома и

нихрома (рисунок 5.3 б), таких же как на рисунке 5.2 б. Следовательно, изменение фазового состава при введении никелевой связки как в лабораторных, так и полупромышленных условиях является результатом изменения механизма горения и фазообразования при добавке никеля, а не следствием изменения размеров образца [140].

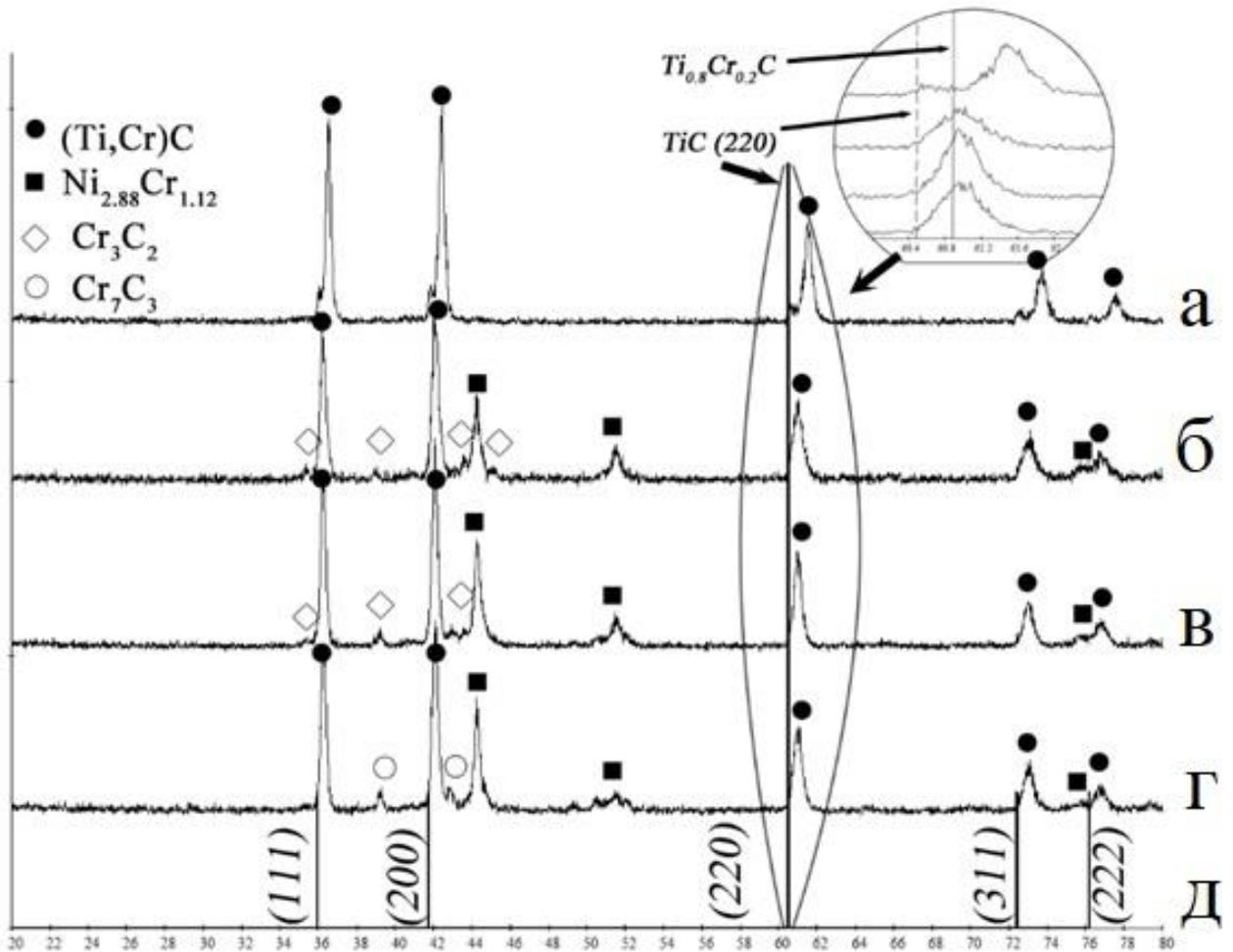


Рисунок 5.2 – Результаты РФА продуктов синтеза гранулированных смесей на основе состава 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C) (масс.): а – М1, б – М2, в – М3, г – М4 (обозначения см. табл. 5.2); на рисунке 5.2 д указано положение максимумов пиков фазы TiC; в увеличенном масштабе смещение одного из пиков фазы (Ti,Cr)C (сверху вниз а,б,в,г) показано в круге вверху

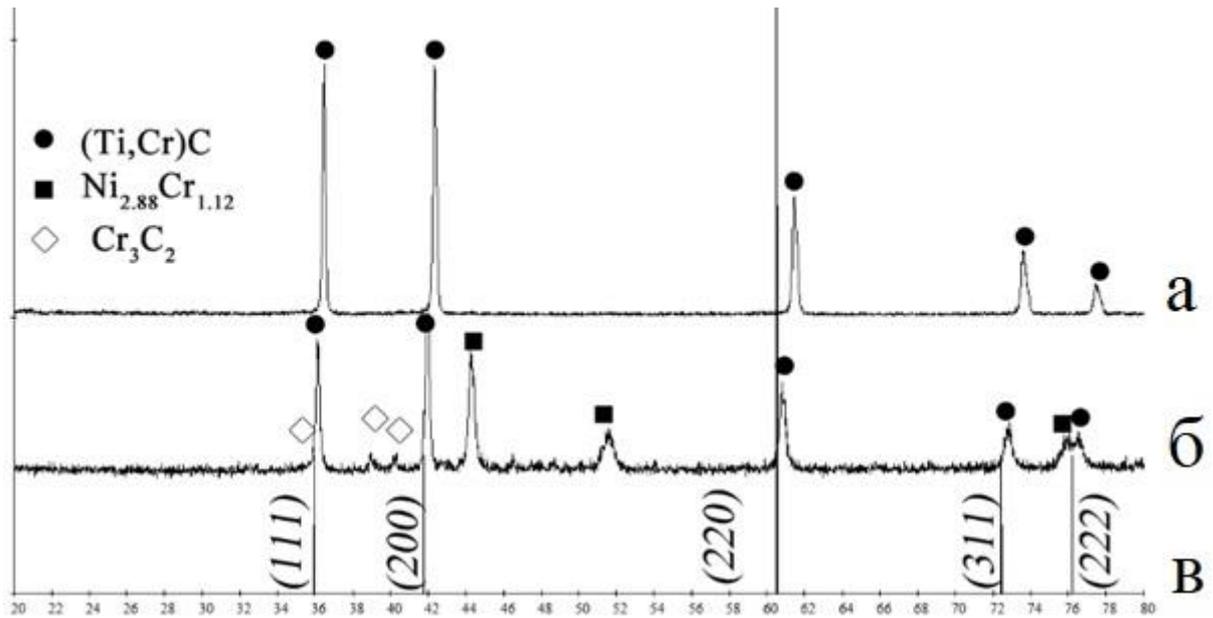


Рисунок 5.3 – Результаты РФА продуктов синтеза порошковой смеси на основе состава 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C) (масс.) в полупромышленном СВС-реакторе: (а) – М1, (б) – М2 (обозначения см. табл. 5.2). На рисунке 5.3 в указано положение максимумов пиков фазы TiC

У состава М2 наблюдается снижение растворимости Cr в (Ti,Cr)C (рисунок 5.2 б) по сравнению с составом М1, которое может связано со снижением температуры горения [135]. При добавлении 20% (масс.) Ni, расчетная адиабатическая температура горения (T_{ad}) падает с 2700 К (состав М1) до 2350 К (состав М2). Соответственно, с понижением температуры, происходит падение скорости горения гранулированной смеси с 22 мм/с до 9 мм/с. Для увеличения растворимости Cr в (Ti,Cr)C и исключения образования фаз карбидов хрома необходимо повысить температуру горения [135]. Повышение температуры можно достичь увеличением доли Ti+C в смеси – например, до состава М5. Расчетная адиабатическая температура горения смеси М5 равна 2950 К. При добавлении к составу М5 20% (масс.) Ni (состав М6) T_{ad} понижается до 2600 К, что близко к T_{ad} состава М1. Стоит отметить, что скорости горения гранулированных составов М5 и М6 повысились, по сравнению со смесями М1 М2, до 35 мм/с и 16,5 мм/с. Согласно данным РФА, продукты синтеза смеси М5 представляют собой двойной карбид (Ti,Cr)C с небольшой долей TiC. При добавлении Ni (смесь М6)

растворимость Cr в TiC сильно падает, как и для смеси M2, - пик основной фазы (Ti,Cr)C смещается влево и близок к фазе TiC (смотри рисунок 5.4 а, 5.4 б). Соответственно, увеличение температуры горения для смесей с никелевой связкой не дало ожидаемого эффекта увеличения растворимости Cr в (Ti,Cr)C, что говорит о неоднозначном влиянии температуры на механизм образования двойного карбида титана-хрома [138 – 141].

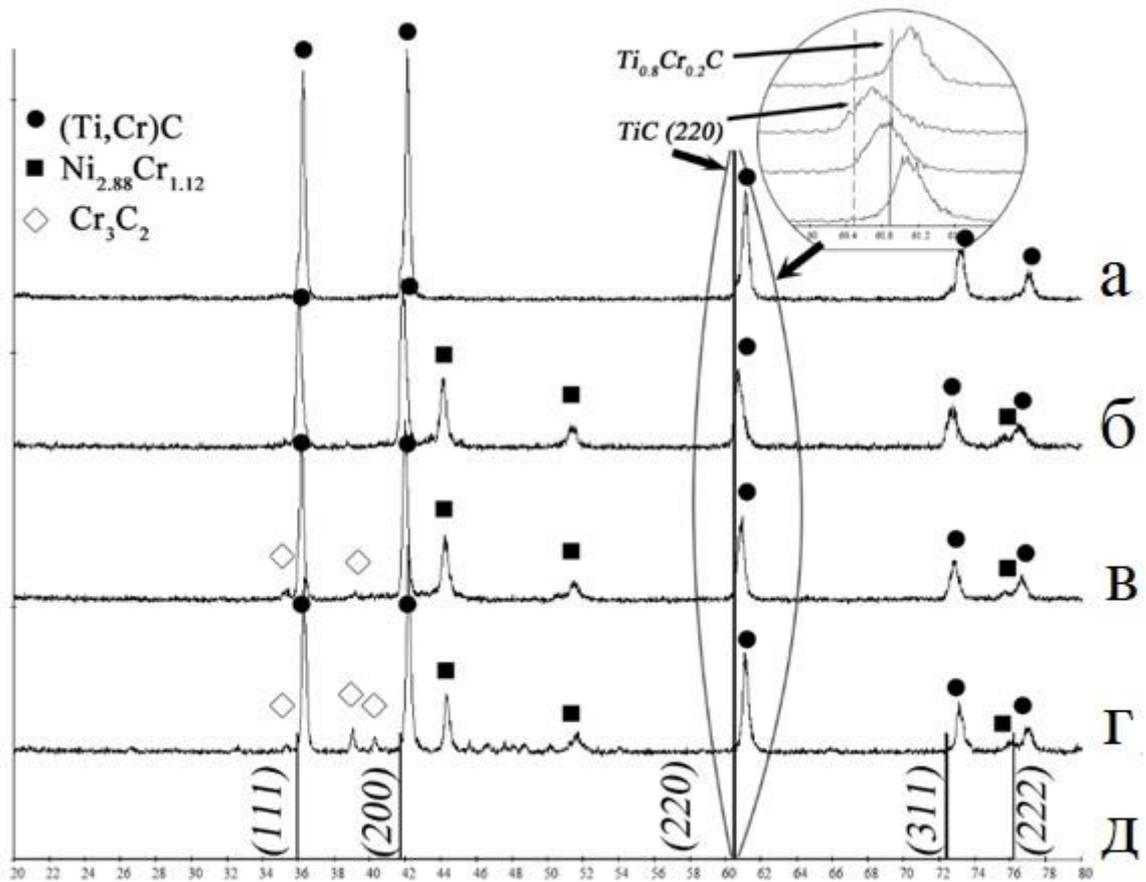


Рисунок 5.4 – Результаты РФА продуктов синтеза гранулированных смесей на основе состава 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.): а – M5, б – M6, в – M7, г – M8. На рисунке 5.4 д указано положение характерных пиков фазы TiC. В увеличенном масштабе смещение одного из пиков фазы (Ti,Cr)C (сверху вниз а,б,в,г) показано в круге вверху

При добавлении 20% (масс.) никеля в качестве металлической связки образуются фазы $Ni_{2.88}Cr_{1.12}$ (рисунок 5.4 б). Из этого следует, что хром образует твердый раствор с никелем, так как хром и никель имеют высокий уровень растворимости в друг друга [142]. Очевидно, никель плавится первым, ввиду более

низкой температуры плавления, и растекается по хрому, при этом происходит образование нихрома, препятствующего образованию $(Ti, Cr)C$ такого состава, на который рассчитана исходная смесь. Для увеличения доли хрома, необходимого для получения двойного карбида, в дальнейших экспериментах в качестве связки вместо чистого Ni в смесь добавлялся нихром с содержанием хрома 20% и 40% (масс.) (связки В2, В3 в таблице 5.2). Данные РФА продуктов горения смесей М3, М4, М7, М8 представлены на рисунке 5.2 в, 5.2 г, 5.4 в, 5.4 г. Из рисунка 5.2 видно, что замена никеля на нихром (М2 на М3, М4) не привела к увеличению содержания Cr в $(Ti, Cr)C$, поскольку пики двойного карбида титана-хрома не смещались в сторону больших углов (см. увеличенный фрагмент рентгенограммы на рисунке 5.2). На основании этих данных, можно сделать вывод, что хром из нихрома не принимает участие в образовании двойного карбида. Использование нихрома с содержанием хрома 40% (смесь М4 – $80\%(70\%(Ti + C) + 30\%(3Cr + 2C)) + 20\%X40H60$ (масс.)) привело к образованию фаз карбидов хрома и твердых растворов Cr_7Ni_3 , что говорит об избытке Cr. Для смеси М7 при использовании нихрома с содержанием хрома 20% (масс.) получается двойной карбид $(Ti, Cr)C$ со связкой нихрома с низким количеством побочных фаз (рисунок 5.4 в). При использовании нихрома с содержанием хрома 40% (смесь М8 – $(80\%(80\%(Ti + C) + 20\%(3Cr + 2C)) + 20\%X40H60$ (масс.))), как и в продуктах горения смеси М4, появляются твердые растворы на основе Cr и фазы карбида хрома (рисунок 5.4 г).

Продукты синтеза исследованных гранулированных смесей с металлической связкой и без нее сохраняли структуру исходных смесей и состояли из гранул того же размера, что и исходная шихта. На рисунке 5.5 показан внешний вид гранул после синтеза, которые представляют собой высокопористые хрупкие частицы. Данная морфология продуктов может способствовать их измельчению до порошкообразного состояния. Причиной высокой пористости продуктов синтеза являются выделяющиеся при горении примесные газы и газообразные продукты разложения поливинилбутирала, препятствующие коагуляции жидко-твердых капель, образующихся в процессе горения. Низкая прочность полученных гранул

не позволила сделать шлиф, поэтому исследование микроструктуры методом СЭМ проводилось на изломе.

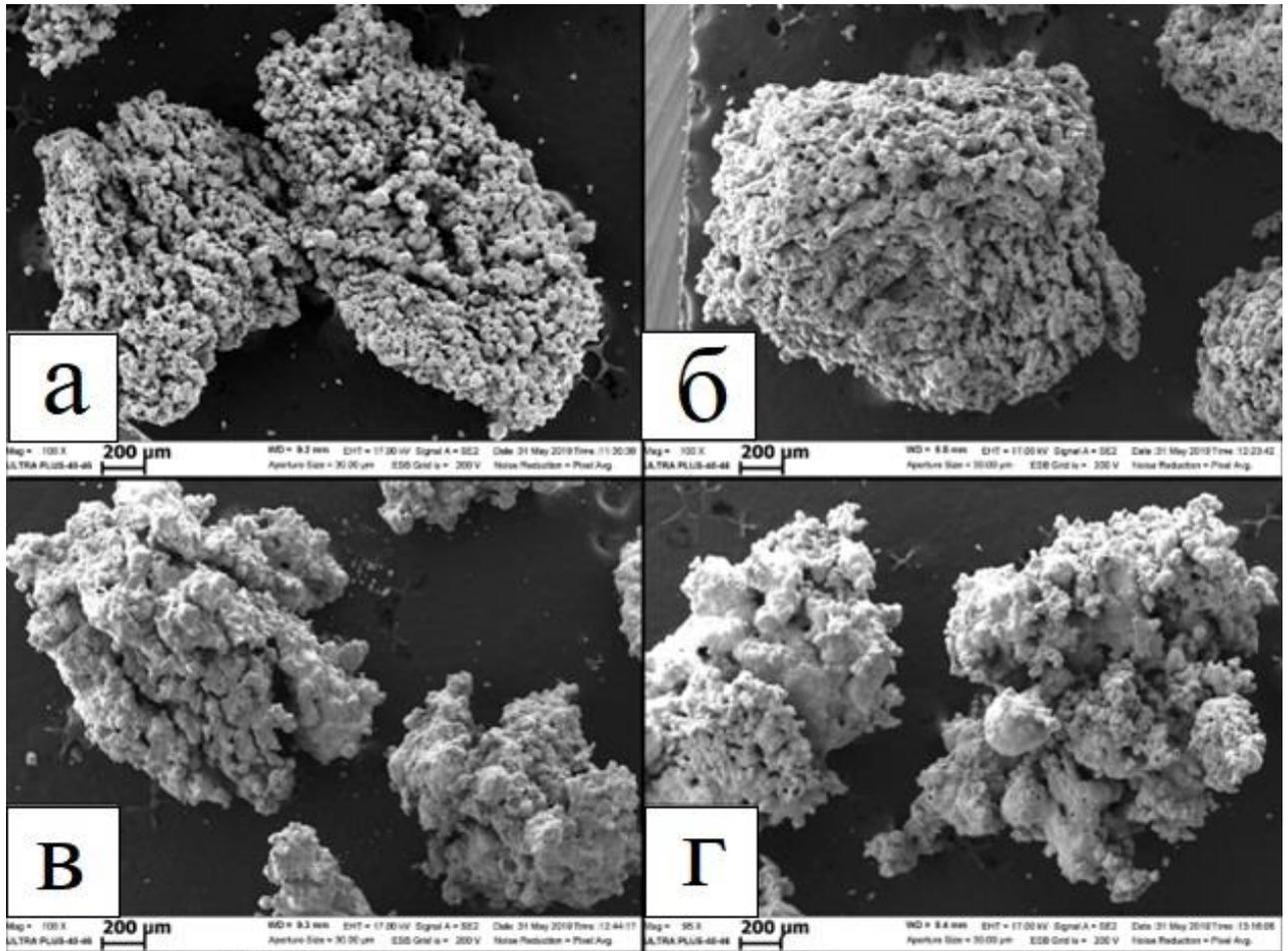


Рисунок 5.5 – Микрофотографии отдельных гранул после синтеза:

а – смесь М1, б – смесь М5, в – смесь М3, г – смесь М7

Фотографии микроструктуры излома отдельных гранул после синтеза приведены на рисунке 5.6. Важно отметить, что на всех фотографиях размер наблюдаемых зерен составляет 2-5 микрон, что, на порядок меньше частиц титана и хрома. Это свидетельствует о процессе диспергирования исходных компонентов при горении, наблюдавшемся ранее в [92].

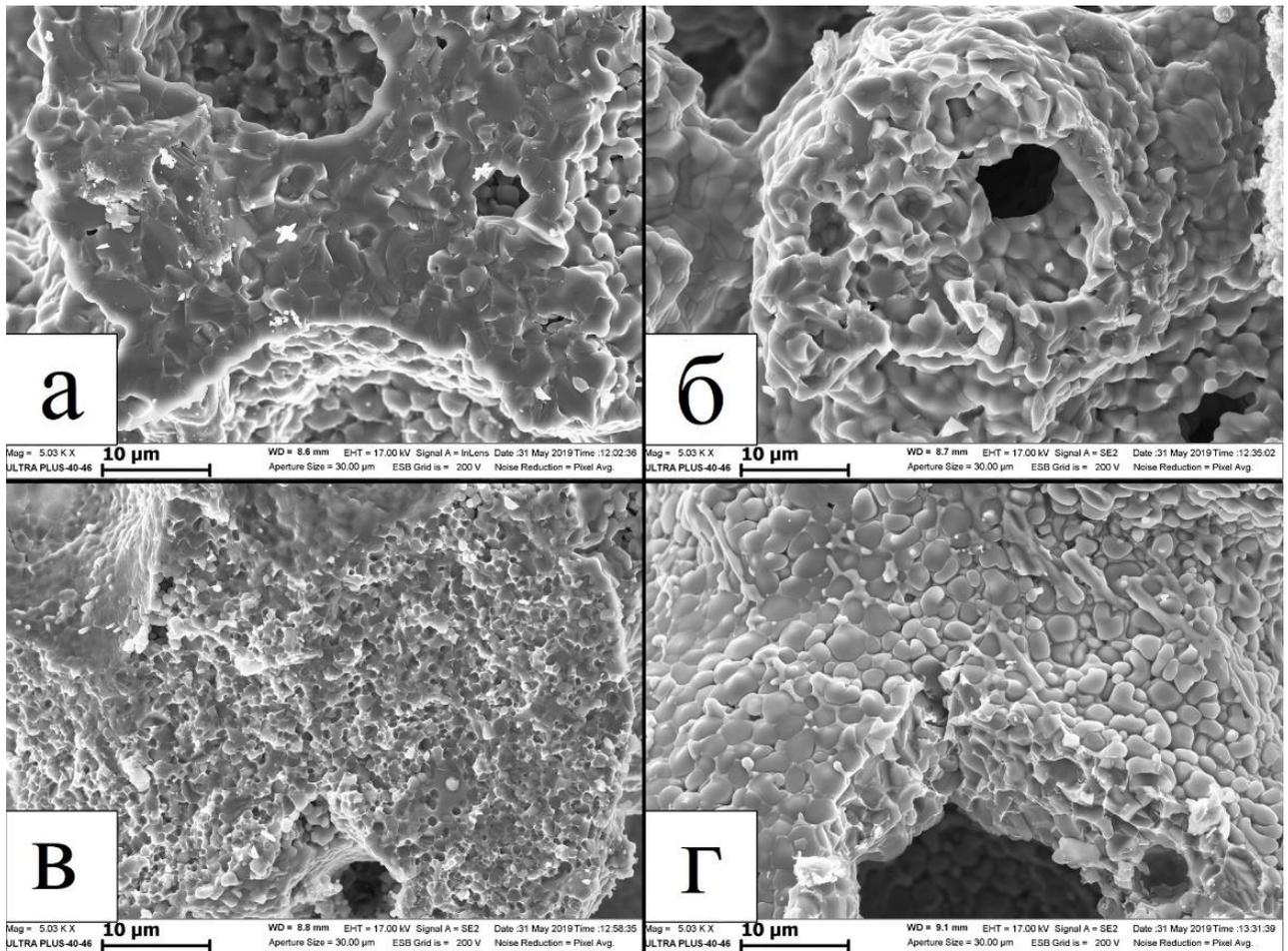


Рисунок 5.6 – Микроструктура отдельных гранул после синтеза: а – смесь М1, б – смесь М5, в – смесь М3, г – смесь М7

В работе была изучена способность к измельчению полученных продуктов из гранулированных и порошковых смесей. Образцы с металлической связкой, полученные из гранулированных смесей, измельчались до порошкообразного состояния как вручную (в ступке), так и с помощью пресса при давлении ~ 25 кгс/см² (рисунок 5.7). Образцы с металлической связкой, синтезированные из порошковых составов, представляли собой прочный спек (рисунок 5.7 в), который удалось раздробить на куски размером $\sim 5 - 10$ мм только при помощи пресса (давление ~ 25 кгс/см²) (рисунок 5.7 г). Дальнейшее дробление до частиц размером 1-2 мм потребовало давления ~ 125 кгс/см² (рисунок 5.7 д) [138 – 141].

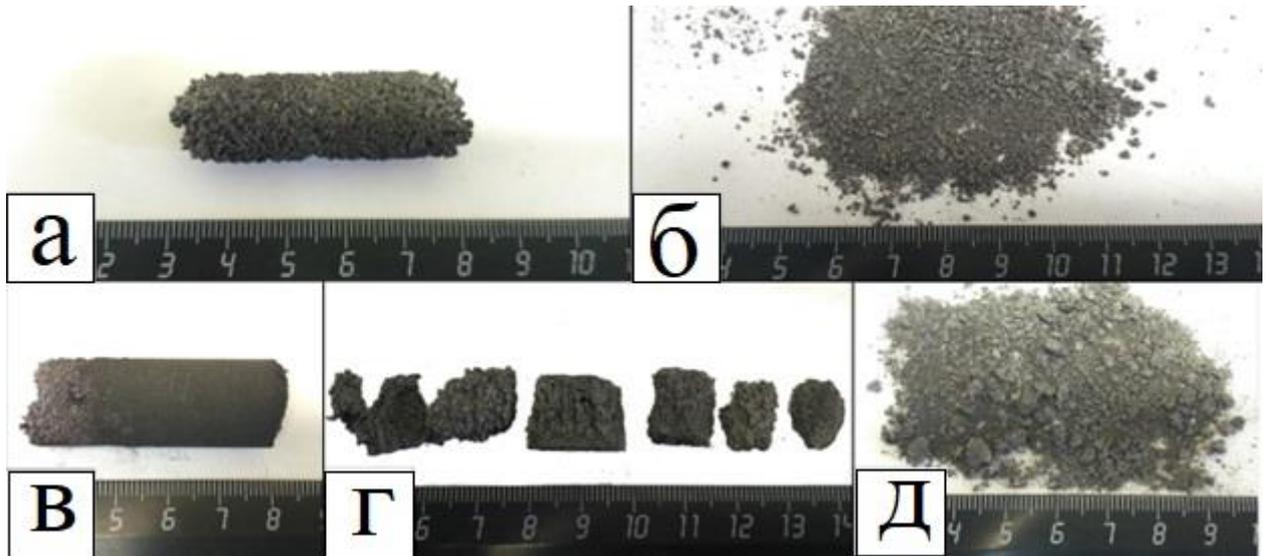


Рисунок 5.7 – Внешний вид продуктов горения гранулированной и порошковой смесей состава Мб: а – образец после синтеза из гранулированной смеси, б – результат разрушения образца (а) с усилием 700 кгс (~ 25 кгс/см²), в – образец после синтеза из порошковой смеси, г – результат разрушения образца (в) с усилием 700 кгс (~ 25 кгс/см²), д – результат разрушения образца (в) с усилием 3532 кгс (~ 125 кгс/см²)

Установлено, что для гранулированной смеси 80%(Ti + C) + 20%(3Cr + 2C) (масс.) при использовании в качестве связки нихрома с содержанием хрома 20 % масс. за одну стадию получается двойной карбид (Ti, Cr)C со связкой нихрома, в котором, по данным РФА, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений и который легко измельчается до порошкообразного состояния.

Выводы по главе 5

1. Показано, что продукты синтеза гранулированных составов 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C) и 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C), как без связки, так и с никельсодержащей связкой, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера.

2. Установлено, что горение всех исследованных смесей происходило в две стадии – сначала проходил фронт горения, затем наблюдалось послесвечение. Предложен двухстадийный механизм образования конечного продукта, объясняющий этот эффект.

3. Установлено, что при введении никелевой связки уменьшается содержание хрома в двойном карбиде $(Ti, Cr)C$, что является следствием взаимодействия никеля с хромом с образованием нихрома

4. Выяснено, что замена никеля на нихром приводит к увеличению содержания Cr в $(Ti, Cr)C$ для смеси $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$.

5. Установлено, что для гранулированной смеси при использовании в качестве связки нихрома с содержанием хрома 20% за одну стадию получается двойной карбид $(Ti, Cr)C$ со связкой нихрома и малым количеством побочных фаз, который легко измельчается до порошкообразного состояния.

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti-Cr-C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ

Ранее, в главе 5, был описан способ получения двойного карбида (Ti,Cr)C с нихромовой связкой за одну стадию. Описаны преимущества получения данного соединения из гранулированной смеси. При гранулировании шихты использовался 4% спиртовой раствор поливинилбутираля (ПВБ), который одновременно выступает в качестве органической газифицирующей связки. Продукты синтеза представляли собой слабо спеченные гранулы того же размера, что и исходные. В данной части работы основное внимание уделено влиянию увеличения содержания органической газифицирующей связки на закономерности и режимы горения, а также фазовый состав продуктов синтеза. Можно ожидать, что увеличение содержания ПВБ в смеси повысит пористость продуктов синтеза и, тем самым, упростит размол до порошкообразного состояния. Другой важной задачей работы является объяснение механизма попадания ПВБ за фронт воспламенения и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.

Используемые в данной главе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Обозначение	Размеры частиц	
			До 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	ПТМ (50)	<34мкм	<54мкм
Хром	ПХМ-1М	ПХМ-1М	<24мкм	<65мкм
Сажа	П-803	П-803	<2,5мкм	<4мкм
Нихром	X20H80	X20H80	<75мкм	<142мкм
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85				
Спирт этиловый технический 95%				

Смеси для исследования выбраны на основе результатов по получению двойного карбида титана-хрома с металлической связкой, описанных в главе 5: 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) + 20% NiCr (X20H80), 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C), 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.). Ниже обозначения **1А**, **2А**, **3А** используются для смесей, гранулированных 4% спиртовым раствором ПВБ, а **1Б**, **2Б**, **3Б** – 10% раствором ПВБ, соответственно. Состав смесей, их адиабатические температуры горения T_{ad} , расчетные теплоемкости c_s и экспериментально определенные насыпные плотности ρ_s приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Характеристики использованных смесей

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

Процентное содержание ПВБ $x = \rho_b/\rho_s$ (ρ_b – масса ПВБ в единице объема, ρ_s – плотность смеси), скорости горения смесей (U , U_1) при разных условиях отвода газообразных продуктов, а также скорости горения в отсутствие ПВБ для гранулированной (U_0) и порошковой смеси (U_2) приведены в таблице 6.3. Значения скоростей являются средними из 3-4 экспериментов, разброс значений относительно среднего составлял не более 10% [143 – 145].

Таблица 6.3 – Скорости горения гранулированных (U , U_0 , U_1) и порошковых (U_2) смесей, содержащих (U , U_1) и не содержащих (U_0 , U_2) ПВБ (U_1 – в условиях дополнительного отвода газообразных продуктов)

№	0% ПВБ	А (4% р-р ПВБ)			Б (10% р-р ПВБ)			0% ПВБ Порошок
	U_0 , мм/с	x , %	U , мм/с	U_1 , мм/с	x , %	U , мм/с	U_1 , мм/с	U_2 , мм/с
1	18	0,7	14,5	15	1,6	14	14,5	12
2	24,5	0,7	22	21	1,8	26,5	25	17
3	40,5	0,8	38	34	1,8	68	50	28

Для оценки влияния продуктов разложения ПВБ на закономерности горения гранулированных смесей варьировались условия отвода газообразных продуктов из реактора. Измерение U и U_0 проводилось в условиях, когда свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе составлял 5-7 см³ – переключатель 12 (смотри рисунок 2.8 «Схема экспериментальной установки» глава 2) был установлен в положение III. Когда переключатель 12 был установлен в положение II, за счет газовой магистрали создавался дополнительный свободный объем над шихтой примерно 25 см³[143].

Понижению суммарного содержания Cr и Ni в смеси с 33,8% до 26% (масс.) приводит к увеличению скорости горения как в порошковых, так и в гранулированных смесях независимо от условий отвода газов. Эта зависимость подтверждается данными, представленными в таблице 6.3: при движении в каждом столбце сверху вниз скорость возрастает, что коррелирует с увеличением расчетной температуры горения смесей (смотри таблицу 6.2). Следует отметить более высокую скорость горения у гранулированных смесей, чем у порошковых того же состава, что объясняется в рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) [60]. Согласно ККМГ, видимая скорость распространения фронта горения в порошковых смесях – это скорость перемещения плохо проницаемого слоя расплава. Движение расплава возникает за счет капиллярного давления, вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед слоем расплава и после него. В гранулированных смесях искусственно изменена структура пористой среды, течение расплава ограничено размерами отдельных гранул. Скорость горения таких смесей зависит как от скорости сгорания отдельных гранул, так и от скорости передачи тепла от гранулы к грануле. Поскольку размер гранул намного больше размеров исходных компонентов смеси, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси. Для гранул характерного размера 1 мм отвод примесных газов из зоны горения облегчен по сравнению с порошковой засыпкой, что нивелирует тормозящее влияние примесного газовыделения на скорость

горения отдельных гранул и всего образца [31]. Более наглядно полученные экспериментальные скорости приведены на рисунке 6.1.

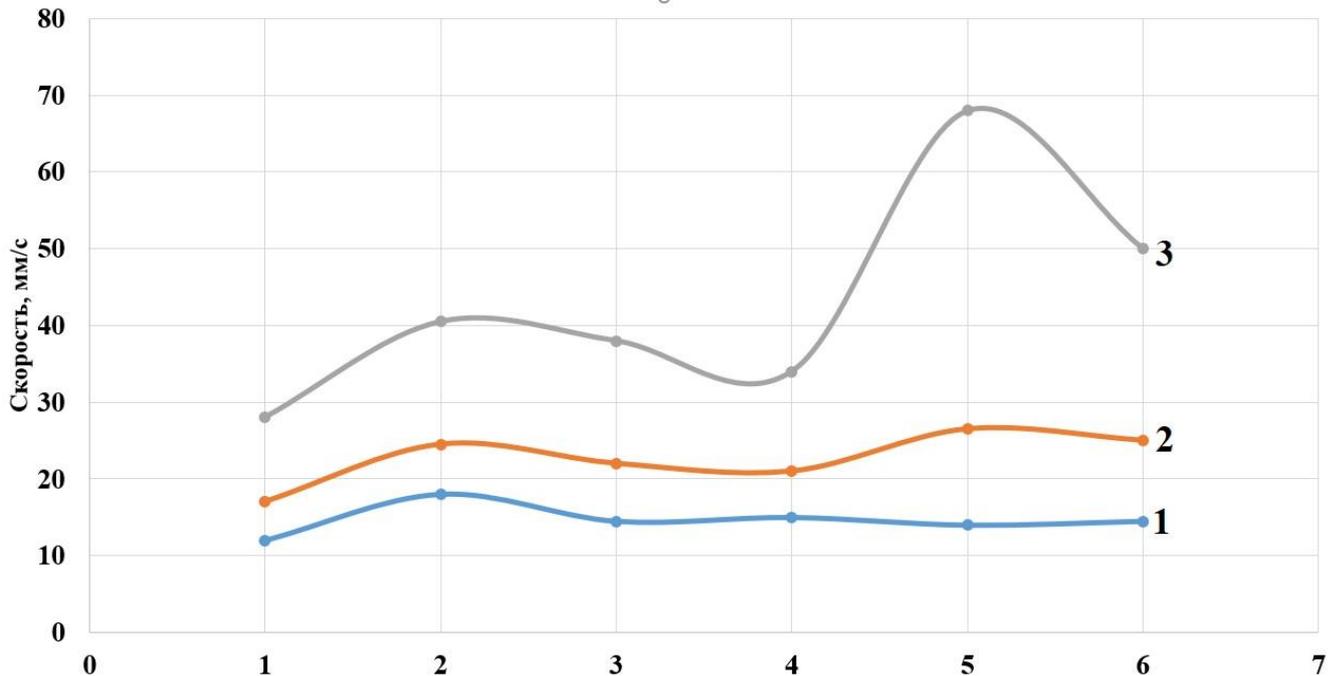


Рисунок 6.1 – Зависимость скорости горения смесей различного состава (1,2,3 (таблица 6.2)) от содержания ПВБ при различных условиях проведения экспериментов (таблица 6.3): 1 – порошок, 2 – 0 % ПВБ, 3 – смеси А, 4 – смеси А с открытым стоком, 5 – смеси Б, 6 – смеси Б с открытым стоком

Для смесей 1 и 2, как следует из рисунка, изменение содержания ПВБ и условий отвода газообразных продуктов оказывает слабое влияние на скорость горения. Можно сделать вывод, что в этих смесях кондуктивная передача тепла между гранулами играет ведущую роль. Для смеси 3 характерно другое поведение: увеличение содержания ПВБ в смеси с 0,8 до 1,8 % (масс.) приводит почти к двукратному увеличению скорости горения (рисунок 6.1), а возможность дополнительного отвода газов через слой сгоревших гранул приводит к падению скорости горения шихты почти на 30%. Рассмотрим возможные причины особенностей горения смеси 3 [143 – 145].

Максимально возможную скорость горения U_f при спутном потоке газообразных ПР ПВБ, в соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) [96,110], можно записать следующим образом:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / (c_s \rho_s) \quad (6.1)$$

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



при температуре 300°C получаем оценку удельной теплоемкости ПР ПВБ $c_g \approx 2500$ Дж/(кг·К). Поскольку $\rho_b/\rho_s \sim 0,7-1,8\%$ (масс.), то отношение $\rho_b c_g / (c_s \rho_s)$ тоже мало и выражение (6.1) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0 / (1 - \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \approx U_0 (1 + (\rho_b c_g / (c_s \rho_s))) \quad (6.2)$$

Для расчета U_f и прибавки скорости $U_f - U_0$ за счет потока ПР ПВБ необходимо экспериментально измерить U_0 . Примем за U_0 скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ. Используем (6.2) для оценки влияния количества ПВБ на скорость горения исследуемых смесей. Значения прироста скорости горения по экспериментальным данным ($U - U_0$) и полученные из (6.2) ($U_f - U_0$), для смесей **3А** и **3Б**, приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Экспериментальные $U - U_0$ и расчетные $U_f - U_0$ по формуле (6.2) прибавки скорости горения смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) с разным содержанием ПВБ

	$U - U_0$, мм/с	$U_f - U_0$, мм/с
3А	2,5	1,47
3Б	27,5	3,31

На основе данных, приведенных в таблице 6.4, можно судить о невозможности описать в рамках теории фильтрационного горения экспериментально наблюдаемое увеличение скорости горения при содержании ПВБ $\rho_b/\rho_s \sim 1,8\%$ (масс.). Другими словами, нельзя описать полученные

экспериментальные данные в рамках кондуктивного механизма передачи тепла в волне горения.

Горение гранулированных систем в потоке фильтрующегося газа может происходить по конвективному механизму. Впервые конвективный режим был обнаружен при горении Ti+C в спутном потоке азота [97], а затем выявлен и в отсутствие внешнего потока газа [116]. В работах был описан конвективный механизм горения: поток активного газа поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и чем наблюдается в потоке инертного газа. В соответствии с уравнением превращения ПВБ (см. выше) происходит разложение углеводородов на поверхности титана. При разложении на его поверхности осаждается пироуглерод, который и вступает в экзотермическую реакцию с титаном. В результате образуется карбид титана и происходит воспламенение гранул. Вследствие этого РФА продуктов синтеза не обнаруживает фаз, за исключением двойного карбида титана-хрома и нихрома для смеси 1, а для смеси 3 – фазы двойного карбида титана-хрома. Однако возникает вопрос, как продукты разложения поливинилбутираля, с температурой разложения ~ 200 °С, попадают за фронт горения и обеспечивают поток газа, воспламеняющий с поверхности гранулы. Для объяснения возникшего вопроса необходимо учесть двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме. Оценим время воспламенения гранулы в конвективном режиме по формуле (оценка сверху):

$$t = d/U \quad (6.3)$$

При экспериментальной скорости горения $U = 68$ мм/с смеси **3Б** для гранул характерного размера $d \approx 1$ мм время воспламенения равно $t \approx 0,0147$ с. Время тепловой релаксации гранулы выражается как:

$$t_h = r^2/a \quad (6.4)$$

где $r = d/2$, a – коэффициент температуропроводности. Подставляя $a = 1$ мм²/с [100], получаем, $t_h = 0,25$ с $\gg t = 0,0147$ с – значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Следовательно, выполнено необходимое

условие для горения в конвективном режиме. Схематично процесс горения образца в конвективном режиме представлен на рисунке 6.2

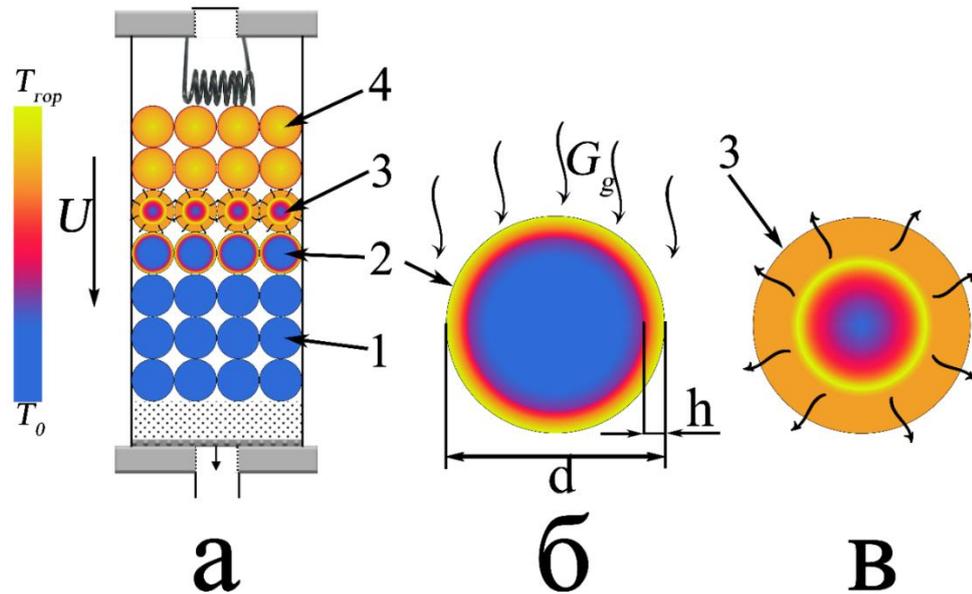


Рисунок 6.2 – Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме – (а); разреза гранулы на стадии воспламенения – (б); и горения – (в). На схеме 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ, h – толщина прогретого слоя

При горении в конвективном режиме структура фронта воспламенения гранулы 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 вещества гранулы U_0 . Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности, препятствуя нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (6.3, 6.4), за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает разложиться. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная

фльтрация). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа [143].

Определим достаточные условия для реализации горения в конвективном режиме. Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой толщиной порядка

$$h = a/U_0 \quad (6.5)$$

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля объема гранулы, прогреваемая при воспламенении, равна $6h/d$. Считая, как и раньше, что U_0 – скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ, получаем из (6.5), что для воспламенения гранулы средним диаметром 1 мм необходимо прогреть около 15 % массы смеси **3**, 25 % - смеси **2** и 33% массы смеси **1**. Ясно, что для их воспламенения требуется разное количество тепла и что возможность воспламенения гранулы в потоке ПР ПВБ следует в первую очередь оценить для смеси **3**.

В квазистационарной волне конвективного горения имеет место следующее соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r \quad (6.6)$$

где T_g - температура горячего газа, T_0 - начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} - температура воспламенения, U – скорость фронта горения, h^* – толщина поверхностного слоя гранулы, которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Следуя [97,116], при вычислении h^* в качестве температуры воспламенения принята температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане $T_{ig} = 1155$ К. Подставляя в выражение (6.6) параметры ρ_b/ρ_s , c_s , смесей из таблиц 6.2, 6.3, значения температур $T_g = T_{ad}$, $T_0 = 293$ К и принимая $c_g \approx 2500$ Дж/(кг·К), получаем оценку h^* .

На рисунке 6.3 показаны результаты расчетов h^* по формуле (6.6) для гранулированной смеси **3** для разного содержания ПВБ и толщина слоя, который необходимо прогреть для воспламенения гранулы. Видно, что при $x > 1,6\%$ (масс.)

выполняются не только необходимые, но и достаточные условия для перехода горения в конвективный режим.

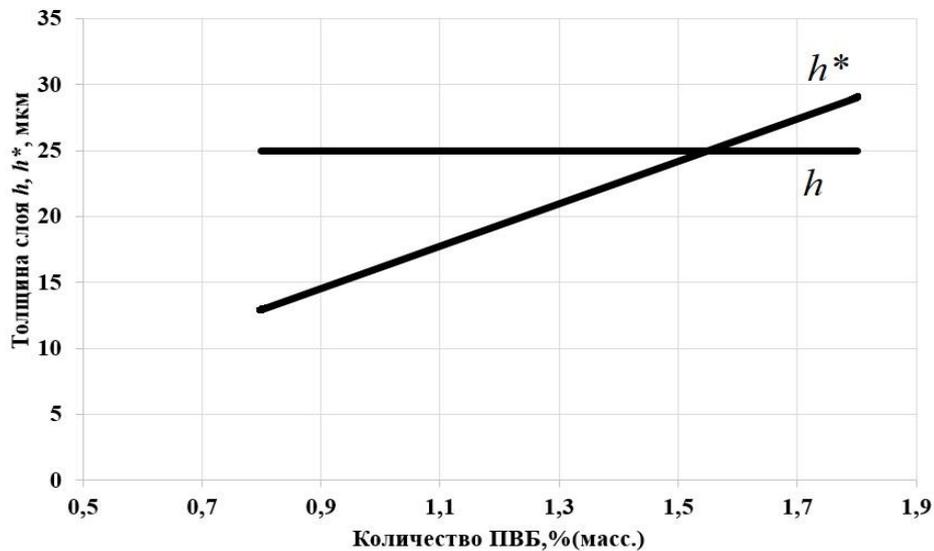


Рисунок 6.3 – Зависимость толщины слоя h и h^* , мкм, для смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) от содержания ПВБ в исходной смеси

Следует отметить, что еще одним препятствием для перехода горения в конвективный режим является то, что за фронт воспламенения попадает не весь ПВБ, а только неразложившаяся в зоне прогрева гранулы часть. Это оказывает влияние на ρ_b в левой части соотношения (6.6), соответственно, уменьшается h^* . Однако сильное увеличение скорости горения смеси **3Б** по сравнению с **3А** подтверждает корректность применения соотношений (6.5), (6.6) для прогнозирования режима горения.

Оценим количество ПВБ необходимое для обеспечения перехода в конвективный режим для смесей **1** и **2**: для смеси **1** содержание ПВБ должно составлять около 3,2%, а в смеси **2** - примерно 2,9% (масс.). Приведенные расчеты сходятся с экспериментальными данными - в смесях **1** и **2** при увеличении содержания ПВБ с 0,7 до 1,8% (масс.) скорость горения меняется незначительное, что свидетельствует о реализации кондуктивного режима горения.

На основе полученных в исследовании данных можно оценить идет ли образование двойного карбида титана-хрома для смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) в одной зоне, или (3Cr+2C) во фронте горения выступает в качестве

разбавителя для реакции (Ti+C). Для ответа на этот вопрос можно провести сравнение скорости горения смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) со скоростью горения смеси Ti + C, разбавленной на 20% никелем [глава 4 данной диссертационной работы]. В главе 4 для приготовления исходной смеси использовались те же порошки титана и сажи, гранулировали порошок 4% раствором ПВБ и использовали в экспериментах фракции гранул 0,63 – 1,6 мм, как и для смеси 3А в настоящей работе. При сравнении обнаруживаются практически идентичные скорости горения этих смесей. Стоит отметить, что и порошковые смеси данных составов горят с одинаковыми скоростями. По термодинамическим расчетам и по данным РФА, в смеси 80%(Ti+C)/20%Ni никель выступает как инертный разбавитель, не участвующий в реакции. Данные сравнения позволяют сделать вывод о том, что в системе 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией (Ti+C), а (3Cr+2C) выступает в качестве разбавителя. Следовательно, заключительная реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания [143 – 145].

Для оценки влияния варьирования количества поливинилбутирала на фазовый состав был проведен РФА продуктов синтеза (рисунок 6.4).

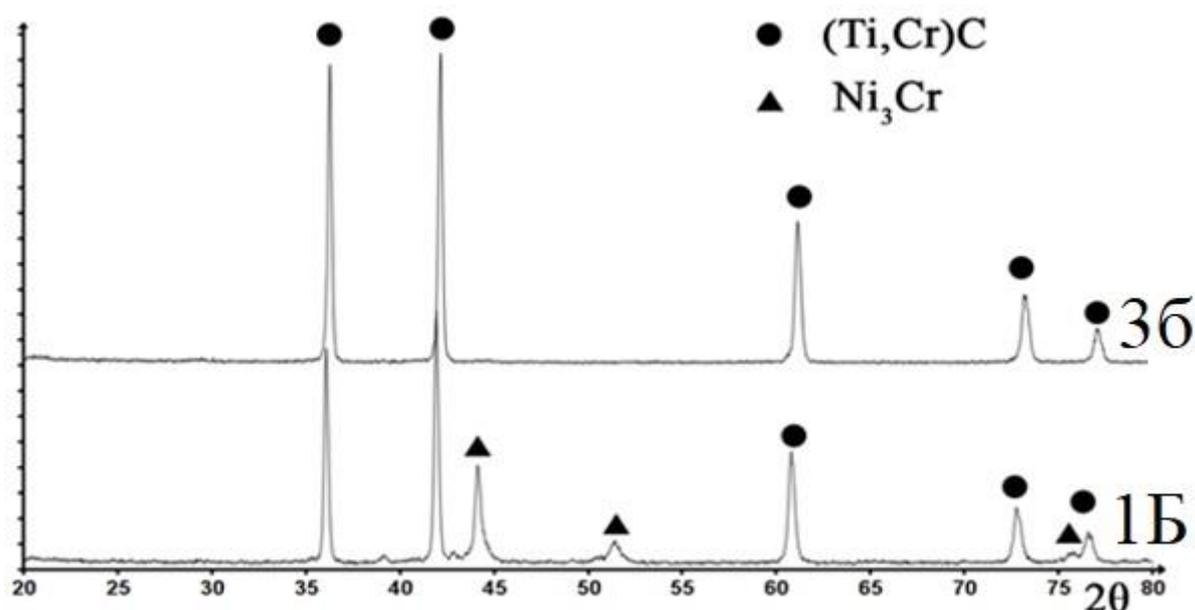


Рисунок 6.4 – Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированных смесей 3Б – 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) и 1Б – (80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) + 20 % NiCr (масс.)

Как следует из сравнения рисунка 6.4 и рисунка 5.4 главы 5, независимо от содержания ПВБ, для смеси *1* в продуктах горения наблюдаются фазы двойного карбида титана-хрома и нихрома, а для смеси *3* – фазы двойного карбида титана-хрома. Следовательно, варьирование количества ПВБ в смеси не привело к образованию в продуктах синтеза нежелательных фаз.

В соответствии с задачами работы, были проведены исследования влияния количества ПВБ на размол полученных продуктов. Для оценки влияния образцы состава $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C) + 20\% NiCr$ (масс.) с различным содержанием ПВБ (0, ~1, ~2% масс.) были поочередно размолоты в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette. Обработку проводили в течении 5 минут на режиме 320 об/мин с шарами из оксида циркония (диаметр шаров 8 мм), соотношение массы шаров и смеси 30:1. После этого был проведен отсев фракции менее 250 мкм. Результаты приведены на рисунке 6.5

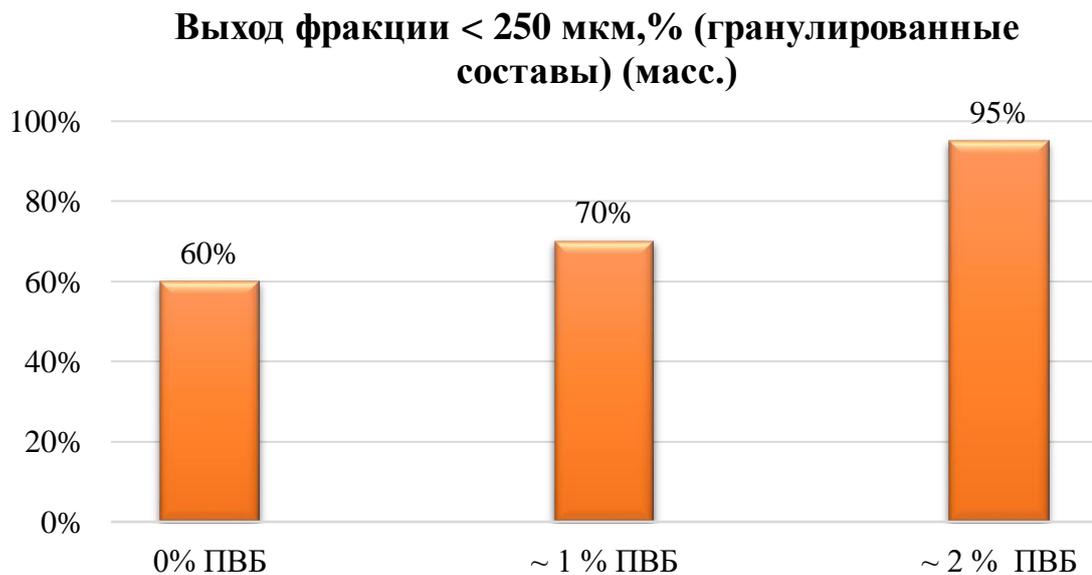


Рисунок 6.5 – Размол продуктов синтеза смеси
 $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C) + 20\% NiCr$ (масс.)

Как видно из рисунка, наибольший выход фракции <250 мкм зафиксирован на смеси, содержащий ~2 % ПВБ (масс.), т.е. увеличение количества ПВБ приводит к облегчению размолу полученных продуктов. Также стоит отметить, что была произведена попытка размолоть в шаровой мельнице сгоревший образец из

порошковой смеси состава $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C) + 20\%NiCr$ (масс.). При обработке с условиями, аналогичными гранулированным образцам, за 5 минут с поверхности порошкового спека намолось $\sim 5\%$ массы образца.

Выводы по главе 6

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

2. Установлено, что при разном содержании поливинилбутираля в исходных смесях продукты синтеза гранулированных составов, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера.

3. Установлено, что в системе $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ (масс.) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией $Ti+C$, а $(3Cr+2C)$ выступает в качестве разбавителя. Заключительная реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания.

4. Для гранулированной смеси $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ при содержании поливинилбутираля 1.8% обнаружен экстремальный рост скорости горения, не объяснимый с помощью теории фильтрационного горения.

5. 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.

6. Теоретически сформулировано достаточное условие для перехода кондуктивного режима горения гранулированных смесей в конвективный и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, показавшее корректность применения полученных соотношений для прогнозирования режима горения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. При увеличении содержания органической связки в смеси с 1 до 2% (масс.) впервые был обнаружен новый конвективный режим горения смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$ и Ti-C-Cr с никельсодержащей связкой, отличающийся более высокой скоростью фронта реакции, чем следует из теории фильтрационного горения.
2. Сформулирована физическая модель конвективного режима горения, что позволило объяснить механизм попадания органической связки за видимый фронт горения.
3. Экспериментально определены области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-C-Cr с никельсодержащей связкой при варьировании содержания металлической связки и ПВБ.
4. Предложен экспериментально-расчетный метод определения параметрической области реализации конвективного режима горения, что позволило обосновано подбирать состав шихты для стабильного и безопасного получения карбидов с металлической связкой из гранулированной шихты при масштабировании процесса.
5. Разработан экспериментально-теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле, не требующий сложной измерительной техники, и проведена его верификация для смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$.
6. Показано, что скорость горения вещества гранул для смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$ намного выше скорости горения порошковых смесей, что указывает на сильное влияние примесного газовыделения на закономерности горения порошковых смесей. Установлено, что для синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с никелевой связкой из гранулированной смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%$ (масс.) Ni за одну стадию необходимо использовать смеси с тем порошком титана, который обеспечивает большую скорость горения.

7. Показано, что для получения двойного карбида $(Ti, Cr)C$ со связкой из нихрома и малым количеством побочных фаз за одну стадию из гранулированной смеси, нужно использовать смесь $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ (масс.), содержащую в качестве связки 20% (масс.) $NiCr$ (X20H80), обеспечивающую легкое измельчение до порошкообразного состояния.

8. Показано, что продукты синтеза гранулированных составов $70\%(Ti+C)/30\%(3Cr+2C)$ и $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ (масс.), как без связки, так и с никельсодержащей связкой, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера.

9. Впервые изучена динамика измельчения полученных продуктов синтеза из гранулированных смесей $(Ti+C)-xNi$, $Ti-C-Cr$ с никельсодержащей связкой. Показано, что увеличение количества ПВБ в гранулах обеспечивает ожидаемый эффект облегчения размола.

10. Проведен сравнительный анализ динамики измельчения продуктов синтеза, полученных из порошковой и гранулированной смесей. Показано, что скорость измельчения продуктов синтеза из гранулированной шихты в разы больше, чем из порошковой.

11. Разработаны научные основы нового энергоэффективного метода получения композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты в режиме горения, способного к масштабированию и не требующего сложного, уникального оборудования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rajabi, A. Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders / A. Rajabi, M. Ghazali, S. Junaidi, A. Daud // Chem. Eng. J. – 2014. – No 255. – P. 445-452.
2. Guo, X. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN / X. Guo, H. Yang, X. Zhu, L. Zhang // Scr. Mater. – 2013. – No 68. – P.281-284.
3. Aslantas, K. Tool life and wear mechanism of coated and uncoated Al₂O₃/TiCN mixed ceramic tools in turning hardened alloy steel / K. Aslantas, I. Uzun, A. Cicek // Wear. – 2012. – No 274. – P. 442-451.
4. Singh, P. One step reduction of boric acid to boron carbide nano particles / P. Singh, B. Singh, M. Kumar, A. Kumar // Ceram. Int. – 2014. – No 40. – P. 15331-15334.
5. Toth, L. Transition Metal Carbides and Nitrides / L. Toth // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2014.
6. Funamori, N. A cubic boron nitride gasket for diamond-anvil experiments / N. Funamori, T. Sato. // Rev. Sci. Instrum. – 2008. – No 79. – P. 053903.
7. Muguthu, J.N. Profile fractal dimension and dimensional accuracy analysis in machining metal matrix composites (MMCs) / J.N. Muguthu, D. Gao // Mater. Manuf. Process. – 2013. – No 28. – P. 1102-1109.
8. Abderrazak, H. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying / H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, N. Jouini // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2011. – No 29. – P. 170-176.
9. Razavi, M. Synthesis of Fe–TiC–Al₂O₃ hybrid nanocomposite via carbothermal reduction enhanced by mechanical activation / M. Razavi, A.H. Rajabi-Zamani, M.R. Rahimipour, R. Kaboli, M.O. Shabani, R. Yazdani-Rad, // Ceram. Int. – 2011. – No 37. – P. 443-449.

10. Wei, S. Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum / S. Wei, B.Q. Xu, Y. Bin, H.Y. Sun, J.X. Song, H.L. Wan, Y.N. Dai // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2011. – No 21. – P. 185-190.
11. Kang, Y. WC-reinforced (Ti,W)(CN) / Y. Kang, S. J. Kang // *Eur. Ceram. Soc.* – 2010. – No 30. – P. 793-798.
12. Zhang, H. Preparation of titanium carbide powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature / H. Zhang, F. Li, Q. Jia, G. Ye // *Sol-Gel Sci. Technol.* – 2008. – No 46. – P. 217-222.
13. Li, Y. Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)-Co cermets / Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2008. – No 26. – P. 33-40.
14. Wu, Y. Microstructure and fracture toughness of Ti (C_{0.7}N_{0.3})-WC-Ni cermets / Y. Wu, J. Xiong, Z. Guo, M. Yang, J. Chen, S. Xiong, H. Fan, J. Luo // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2011. – No 29. – P. 85-89.
15. Zheng, Y. Fabrication of nanocomposite Ti (C, N)-based cermet by spark plasma sintering / Y. Zheng, S. Wang, M. You, H. Tan, W. Xiong // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – No 92. – P. 64-70.
16. Shi, X. Tribological behavior of Ti₃SiC₂/(WC-10Co) composites prepared by spark plasma sintering / X. Shi, M. Wang, Z. Xu, W. Zhai, Q. Zhang // *Mater. Des.* – 2013. – No 45. – P. 365-376
17. Klaasen, H. Strength and failure of TiC based cermets / H. Klaasen, J. Kübarsepp, F. Sergejev // *Powder Metall.* – 2009. – No 52. – P. 111-115.
18. Compton, B. Impact resistance of TiC-based cermets / B. Compton, F. Zok // *Int. J. Impact Eng.* – 2013. – No 62. – P. 75-87.
19. Stewart, T.L. The sliding wear of TiC and Ti (C, N) cermets prepared with a stoichiometric Ni₃Al binder / T.L. Stewart, K.P. Plucknett // *Wear.* – 2014. – No 218. – P. 153-167.
20. Ettmayer, P. Hardmetals and cermets / P. Ettmayer // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1989. – No 19. – P. 145-154.

21. Liu, G. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review / G. Liu, J. Li, K. Chen // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2013. – No 39. – P. 90-102.
22. Nersisyan, H.H. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.-R. Ding, K.-S. Kim, K.V. Manukyan, A.S. Mukasyan // *Prog. Energy Combust. Sci.* –2017. – No 63. – P. 79-118.
23. Bartuli, C. Comparison between Ni-Cr-40vol%TiC wear-resistant plasma sprayed coatings produced from self-propagating high-temperature synthesis and plasma densified powders / C. Bartuli, R.W. Smith // *J. Therm. Spray Technol.* – 1996. – No 5. – P. 335-342.
24. Bartuli, C. SHS powders for thermal spray applications / C. Bartuli, R.W. Smith, E. Shtessel // *Ceram. Int.* – 1997. – No 23. – P. 61-68.
25. Dercz, G. Microstructure of Ni(Cr)-TiC-CnC₂-Cr₇C₃ composite powder / G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pajak // *J. Mater. Process. Technol.* – 2005. – No 162. – P. 15-19.
26. Borisova, A.L. Self-propagating high-temperature synthesis for the deposition of thermal-sprayed coatings / A.L. Borisova, Y.S. Borisov // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2008. – No 47. – P. 80-94.
27. Talako, T. SHS powders for thermal spray coating / T. Talako, A. Ilyuschenko, A. Letsko // *KONA Powder Part. J.* – 2009. – No 27. – P. 55-72.
28. Licheri, R. Combustion synthesis of TiC-metal composites and related plasma spraying deposition / R. Licheri, R. Orru, A.M. Locci, G.Cao // *Int. J. Mater. Prod. Technol.* – 2004. – No 20. – P. 464-478.
29. Kunrath, A.O. Microstructural evolution of titanium carbide-chromium carbide (TiC-Cr₃C₂) composites produced via combustion synthesis / A.O. Kunrath, I.E. Reimanis, J.J. Moore // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – No 85. – P. 1285-1290.
30. Jie-Cai, H. In-situ combustion synthesis and densification of TiC-xNi cermets / H. Jie-Cai, X.-H. Zhang, J. Wood // *Mater. Sci. Eng.* – 2000. – No 280. – P. 328-333.

31. Seplyarskii, B.S. Granulation as a tool for stabilization of SHS reactions / B.S Seplyarskii, R.A. Kochetkov // *Int. J. SHS*. – 2017. – No 26. – P.134-136.
32. Turchi, P.E.A. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I—phase stability / P.E.A. Turchi, L. Kaufman, Z.-K. Liu // *Calphad*. – 2006. – No 30. – P. 70-87.
33. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская – Авторское свидетельство СССР № 255221. – 1967 // *Бюллетень изобретений*. – 1975. – № 26. – С. 29.
34. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Патент Японии № 56 – 27441. – 1981.
35. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, Боровинская И.П. // *Доклады АН СССР*. – 1972. – № 2. – С. 366-369.
36. Зенин, А.А. К механизму образования гидридов титана и циркония в волне СВЧ / А.А. Зенин, Г.А. Несесян, М.Д. Нерсесян // *В: Проблемы технологического горения*. – Т. 1. – Черноголовка, – 1981. – С. 55-60.
37. Mansurov, Z.A. SHS-composite materials: multi-authored monograph / Z.A. Mansurov, A.G. Merzhanov, G.I. Ksandopulo, A.N. Baideldinova et al. ed. by prof. Z.A. Mansurov // – Almaty: Qazaq University. – 2017. – 340 P.
38. Merzhanov, A.G. “Twenty Years of Search and Findings. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials”, in: *Self-Propagating High-Temperature Synthesis* / A.G. Merzhanov, Z.A. Munir, J. B. Holt // – New York: VCH. – 1990. – P. 1-53.
39. Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini U. *Mater. Sci. Reports*, vol. 3, – No 7-8, – 1989. – P. 277-365.
40. Varma, A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S., *Adv. Chem. Eng.*, – vol. 24. – 1998. – P. 79-226.
41. Merzhanov, A.G., *Ceram. Int.*, vol. 5. – No 21. – 1997. –P. 371-379.
42. Merzhanov, A.G., *Int. J. SHS*, vol. 6, – No. 2. – 1997. – P. 119-163.

43. Merzhanov, A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Fr. Pat. 2 088 668, 1972; USPat. 3 726 643; UKPat. 1 321 084, 1974; Jpn.Pat. 1 098 839, 1982; Byul. Izobret., – No 32, – 1984.
44. Merzhanov, A.G. Russ. Chem. Bull. – Vol.46. No 1. – 1997. – P. 7-31.
45. Pampuch, R. Eur J. Ceram. Soc., vol. 19. – No 13-14. – 1999. – P. 2395-2404.
46. Алдушин, А.П. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта / А.П. Алдушин, Т.М. Мартемьянова, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1972. – № 2.
47. Мержанов, А.Г. Теория «безгазового» горения. / «Archiwum Procesow Spalania» – №1. – 1974. – Т.5.
48. Зельдович, Я.Б. К теории равномерного распространения пламени / Я.Б. Зельдович, Д.А. Франк-Каменецкий // Докл. АН СССР. – 1938. – т. 19. – С. 693-698.
49. Зельдович, Я.Б. Теория теплового распространения пламени / Я.Б. Зельдович, Д.А. Франк-Каменецкий // Журнал физ.химии. – 1938. – т.12. – С.100-105.
50. Щербаков, В.А. Макрокинетика дегазации в процессе СВС / В.А. Щербаков, А.Е. Сычев, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22. – №4. – С. 55-61.
51. Вершинников, В.И. О зависимости скорости «безгазового» горения от давления / В.И. Вершинников, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т.14. – № 5. – С. 42-47.
52. Найбороденко, Ю.С. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем / Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкий, Г.В. Лавренчук и др. // Горение конденсированных и гетерогенных систем. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногловка. – 1980. – С. 74-77.
53. Nikogosov, V.N. Influence of a Blowing Agent on Mechanisms of Combustion and Degassing in a Titanium-Carbon Black System / V.N.Nikogosov,

G.A.Nersesyan, V.A.Shcherbakov, S.L.Kharatyan, and A.S.Shteinberg // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Vol. 8. – No 3. – 1999.

54. Сеплярский, Б.С. Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения ‘безгазовых’ систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Докл. РАН. – 2000. – Т. 375. – № 4. – С. 496-499.

55. Сеплярский, Б.С. Конвективное горение ‘безгазовых’ систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 73-81.

56. Никогосов, В.Н. Закономерности горения и дегазации в системе титан–углерод–полимер / В.Н. Никогосов, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян., В.А. Щербаков, А.С. Штейнберг, А.Г. Мержанов // Черноголовка. – 1990. (Препр. АН СССР. Ин-т структурной макрокинетики).

57. Беляев, А.Ф. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев, А.Н. Коротков и др. // М.: Наука. – 1973.

58. Мержанов, А.Г. Теория волн горения в гомогенных средах / А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН. – Черноголовка. – 1992. – С. 89-107.

59. Пономарев, М.А. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор / М.А. Пономарев, В.А. Щербаков, А.С. Штейнберг // Докл. РАН. – 1995. – Т. 340. – № 5. – С.642-645.

60. Сеплярский, Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра / Б.С. Сеплярский // Докл. РАН. – 2004. – Т. 396. – № 5. – С. 640-643.

61. Varma, A. Combustion synthesis of advanced materials / A. Varma, J.-P. Lebrat // Chem. Eng. Sci.– 1992. – Vol. 47. – No 9-11. – P. 2179-2194.

62. Кирдяшкин, А.И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Е.А. Некрасов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – №4. – С. 33-36.

63. Филоненко, А.К. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов / А.К. Филоненко, В.А. Бунин, В.И. Вершинников // Химическая физика. – 1982. Т. 1. – №2. – С. 260-264.
64. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей Ti+0.5C и Ti+C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Физика горения и взрыва. – 2009. – № 1, – С. 30-37.
65. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей Ni+Al насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т.10. – № 2. – С.135-145.
66. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей Zr+Al насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, С.В. Костин // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т.10. – № 4. – С. 410-418.
67. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. The Ti–Si System / B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, S.V. Kostin // Int. J. SHS. – 2008. – Vol. 17. – No 3. – P.199-205.
68. Seplyarskii, B.S. Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. Fe₂O₃+2Al+30%Al₂O₃ Mixtures / Seplyarskii, B.S., Brauer G.B., Tarasov A.G. // Int. J. SHS. – 2009. – Vol. 18. – No 3. – P.157-161.
69. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System / B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, S.V. Kostin, G.B. Brauer // Int. J. SHS. – 2008. – Vol. 17. – No 2. – P. 117-120.
70. Vadchenko, S.G. Effect of thermal treatment in vacuum on ignition of titanium compacts in hydrogen / S.G. Vadchenko // Int. J. SHS 19 (2010). – С. 206-208.
71. Кочетов, Н.А. Влияние гранулирования, механической активации, термовакuumной обработки и давления окружающего газа на закономерности синтеза системы Ti–0,5C / Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – № 3. – С. 4-13.
72. Амосов, А.П. Применение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения композиционных керамики-

металлических порошков на основе карбида титана и железа / А.П. Амосов, А.Р. Самборук, И.В. Яценко, В.В. Яценко // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 5-14.

73. Амосов, А.П. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №2. – С. 30-37.

74. Самборук, А.А. Особенности свойств и технологии синтеза карбида титана в режиме спутной фильтрации из гранулированной шихты / А.А. Самборук, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Тез. Докл. XIV Симп. по горению и взрыву. – Черногловка. – 2008. – С. 162.

75. Яценко, И.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамико-металлических композиционных порошков на основе карбида титана и железа / И.В. Яценко // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Самара. – 2017.

76. Классен, П.В. Гранулирование / П.В. Классен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин // Изд-во: Химия. – 1991.

77. Seplyarskii, B.S. Coflow combustion of bulk-density and granulated Ni–Al mixtures / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.M. Rubtsov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2015. – Vol. 24. – No 3. – P. 174-175.

78. Seplyarskii, B.S. Influence of Granulation on Combustion of 2Ti + C Mixtures / B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2013. – Vol. 22. – No 1. – P. 65-67.

79. Сеплярский, Б.С. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси Ti + 0.5C в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Химическая физика. – 2013. – Т.32. – № 6. – С. 61-68.

80. Seplyarskii, B. S. Influence of humidity on the combustion of powdered and granulated Ti + 0.5C mixtures / B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, N.M. Rubtsov // Mendeleev Communications. – 2014. – Vol. 24. – No 4. – P. 242–244.

81. Сеплярский, Б.С. Влияние влажности на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ti+0.5C в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т.17. – №1. – С. 23-33.
82. Герасимова, Н.С. Основные виды композиционных материалов и керамики / Н.С. Герасимова // Учебное пособие по дисциплине «Материаловедение». – Калуга. – 2019 г.
83. Шуваева, Е.А. Материаловедение: неметаллические и композиционные материалы: курс лекций / Е.А. Шуваева, А.С. Перминов // – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 77 с.
84. Солнцев, Ю.П. Технология конструкционных материалов: Учебник для вузов / Ю.П. Солнцев, Б.С. Ермаков, В.Ю. Пирайнен // – СПб.: ХИМИЗДАТ, – 2014. – 504 с.
85. Дейч, М.Е. Техническая газодинамика / М.Е. Дейч // – Изд. 2-е, переработ. – М.-Л.: Госэнергоиздат. – 1961. – 667 с.
86. Кипарисов, С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров // М.: Metallurgy. – 1987. – 215 с.
87. Zhang, X.-H. Combustion Synthesis and Thermal Stress Analysis of TiC- Ni Functionally Graded Materials / X.-H. Zhang, J.-C. Han, X.-D. He, V.L. Kvanin // J. Mater. Synth. Process. – 2000. – Vol. 8. – № 1. – P. 29-34.
88. Dunmead, S.D. Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti- C-Ni Systems / S.D. Dunmead, D.W. Readey, C.E. Semler, J.B. Hol // J. Am. Ceram. Soc.– 1989. – Vol. 72. – № 12. – P. 2318-2324.
89. Rogachev, A.S. Gasless Combustion in the System Titanium-Carbon-Nickel / A.S. Rogachev, V.M. Shkiro, I.D. Chausskaya, M.V. Shvetsov // Combustion, Explosion Shock Waves. – 1988. – Vol. 24. – № 6. – P. 720-726.
90. Kochetov, N.A. The Effect of Mechanical Activation of a Reaction Mixture on the Velocity of the Wave Propagation of SHS Reactions and Microstructure of the TiC-Ni Hard Alloy/ N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, Yu.S. Pogozhev // Russ. J. Non-Ferrous Met. – 2010. – Vol. 51. – № 2. – P. 177-181.

91. Seplyarskii, B.S. Burning of the $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$) Powder and Granulated Mixtures / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, S.G. Vadchenko // *Combustion, Explosion Shock Waves*. – 2016. – Vol. 52. – № 6. – P. 665–672.

92. Сеплярский, Б.С. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов, М.И. Алымов // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 11. – С. 1169-1175. DOI: 10.1134/S0002337X19110113;

93. Seplyarskii, B.S. Phase Composition and Structure of Titanium Carbide/Nickel Binder Synthesis Products / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov, and M. I. Alymov // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – No 11. – P. 1104–1110. DOI: 10.1134/S0020168519110116;

94. Seplyarskii, B.S. The effect of synthesis conditions on phase composition and structure of combustion products of nickel-bonded titanium carbide / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov // *Advanced materials and technologies*. – 2017. – No 4. – P. 22-28. DOI: 10.17277/amt.2017.04.pp.022-028;

95. Seplyarskii, B.S. SHS of $TiC-Ni$ Composites from Powdered and Granulated $(Ti + C) + xNi$ Mixtures / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.I. Abzalov // *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*. – 2018. – Vol. 27. – No 3. – P. 189-191. DOI: 10.3103/S1061386218030093;

96. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян // М.: Торус Пресс. – 2007. – 336 с.

97. Сеплярский, Б.С. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // *Хим. физика*. – 2017. – Т. 36. – № 9. – С. 21-31.

98. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смеси $Ti + TiC$ в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, И.Д. Ковалев // *Физика горения и взрыва*. – 2014. – № 3. – С. 61-67.

99. Бадалян, В.Е. Поливинилбутираль. Производство и применение поливинилбутираля. / В.Е. Бадалян, Ю.М. Кулешова // НИИТЭХИМ. – 1984.

100. Зенин, А.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) / А.А. Зенин, А.Г. Мержанов, Г.А. Нерсисян // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 79-90.
101. Сеплярский, Б.С. Конвективный режим горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$. Область существования и основные закономерности / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 3. – С. 57-62.
102. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В Лыков // — М.: Высшая школа. – 1967.
103. Касацкий, Н.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / Н.Г. Касацкий, В.М. Филатов, Ю.С. Найбороденко // – Томск: Изд-во Томск. ун-та. – 1991. – 63 с.
104. Гольдштик, М.А. Процессы переноса в зернистом слое. – Новосибирск: ИТФ СОАН СССР. – 1984.
105. Гусаченко, Л.К. Фильтрационное горение энергетического материала в спутном потоке собственных продуктов. Критические условия / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко, А.Д. Рычков, Н.Ю. Шокина // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 97-103.
106. Сеплярский, Б.С. Экспериментально-теоретический метод расчета условий реализации конвективного режима горения / Б.С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина // Хим. физика. – 2019. – Т. 38. – № 3. – С. 24-29.
107. Seplyarskii, B.S. Coflow combustion in granulated $Ti + xC$ mixtures: Boundary conditions for convection-driven wave propagation / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // SHS. – 2019. – Vol. 28. – No 3. – P. 183-186.
108. Seplyarskii, B.S. Combustion of granulated $Ti-C$ blends: Influence of granule size / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov // SHS. – 2020. – Vol. 29. – No 2. – P. 126-127.
109. Кочетов, Н.А. Влияние способа механического активирования реакционной смеси на скорость распространения волны СВС-реакций и микроструктуру твердого сплава $TiC-Ni$ / Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев,

Ю.С. Погожев // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 3. – С. 31.

110. Lapshin, O.V. Combustion of Granulated Gasless Mixtures in a Flow of Inert Gas / O.V. Lapshin, V.G. Prokof'ev, V.K. Smolyakov // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2018. – Vol. 27. – № 1. – P. 14.

111. Сеплярский, Б.С. Режимы горения гранулированной смеси Ti + C при различном содержании газифицирующейся добавки / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 88-96. DOI: 10.15372/FGV20210308.

112. Seplyarskii, B.S. Various Types of Combustion of a Ti + C Granular Mixture with a Different Content of the Gasifying Additive / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2021. – Vol. 57. – No 3. – P. 334-342. DOI: 10.1134/S0010508221030084.

113. Seplyarskii, B.S. Convection-Driven Combustion of Ti–C Granules in the Absence of External Gas Flow / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – No 3. – P. 173-175. DOI: 10.3103/S1061386220030097.

114. Сеплярский, Б.С. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Химическая физика. – 2021. – Т. 40. – № 3. – С. 23-30.

115. Seplyarskii, B.S. Effect of the Polyvinyl Butyral Content on the Combustion Mode of the (Ti + C) + xNi Granular Mixture / B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, T. G. Lisina // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 15. – No 2. – P. 242-249. DOI: 10.1134/S199079312102010X.

116. Seplyarskii, B.S. Convection-Driven Combustion of (Ti + C) + xNi ($x \leq 20$ wt %) Granules in the Absence of External Gas Flow / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N. I. Abzalov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – No 4. – P. 237-239.

117. Сеплярский, Б.С. Экспериментальное исследование горения "безгазового" гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2013. – № 5. – С.55-63.
118. Князык, В.А. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва / В.А. Князык, А.Г. Мержанов, Б.В. Соломонов, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1985 год. – № 3. – с. 69-73.
119. Yang, Y.F. Effect of C particle size on the porous formation of TiC particulate locally reinforced steel matrix composites via the SHS reaction of Ni–Ti–C system during casting / Y.F. Yang, H.Y. Wang, Y.H. Liang, R.Y. Zhaoa, Q.C. Jiang // Mat. Sci. Eng.A. – 2008. – Vol. 474. – P. 355.
120. Алдушин, А.П. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований / А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. – Новосибирск: Наука. – 1988. – С. 9-52.
121. Сеплярский, Б.С. Влияние размеров гранул $Ti + C$ на закономерности горения в потоке азота / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 65-71.
122. Rogachev, A.S. Microkinetics of gasless combustion: old problems and new approaches // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 1997. – Vol. 6. – No 2. – P. 215-240.
123. Сеплярский, Б.С. Макрокинетика горения гранулированных смесей $(Ti + C) - Ni$. Влияние размера гранул / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Физика горения и взрыва. – 2022. –Т. 58. – № 2. – С. 58-63 DOI: 10.15372/FGV20220206.
124. Seplyarskii B.S. Combustion Macrokinetics of Granulated $(Ti + C) - Ni$ Mixtures. Impact of Grain Size B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2022. –Vol. 58. – No 2. – P. 178-183. DOI: 10.1134/S001050822202006X.

125. Seplyarskii, B.S. Combustion of Granulated Ti–C–Ni Mixtures: Influence of Granule Size / B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2021. – Vol. 30. – No 3. – P. 185-187. DOI: 10.3103/S1061386221030079.
126. Амосов, А.П. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов, А.Г. Макаренко, А.Р. Самборук, Б.С. Сеплярский, А.А. Самборук, И.О. Герасимов, А.В. Орлов, В.В. Яценко // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 30-37.
127. Вадченко, С.Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазором) // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 42-50.
128. Рогачев, А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 66-76.
129. Гусаченко, Л.К. Фильтрационное горение энергетического материала в спутном потоке собственных продуктов. Критические условия / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко, А.Д. Рычков, Н.Ю. Шокина // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 97-103.
130. Komratov, G.N. Kinetics of Oxidation SHS of Titanium Carbide and Titanium and Chromium Double Carbide Powders in Air // Powder Metall. Met. Ceram. – 1993. – Vol. 32. – № 6. – P. 509-511.
131. Borisov, Y.S. Protective and Functional Powder Coatings High-Velocity Air Plasma Spraying of (Ti, Cr)C–32 wt. % Ni Clad Powder / Y.S. Borisov, A.L. Borisova, M.V. Kolomytsev, O.P. Masyuchok, I.I. Timofeeva, M.A. Vasilkovskaya // Powder Metall. Met. Ceram. – 2017. – Vol. 56. – № 5-6.
132. Varma A. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Fundamentals and Applications / A. Varma, A.S. Mukasyan // Korean J. Chem. Eng. – 2004. – Vol. 21. – № 2. – P. 527-536.

133. Курбаткина, В.В. Получение методом СВС сверхтугоплавких карбидов / В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов // Технологическое горение. М. – 2018. – С. 247.
134. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов. / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // М.: Физматлит. – 2012. – 400 с.
135. Zhang, W.N. Effect of Cr Content on the SHS Reaction of Cr–Ti–C System / W.N. Zhang, H.Y. Wang, P.J. Wang, J. Zhang, L. He, Q.C. Jiang // J. Alloys Comp. - 2008. – Vol. 465. – P. 127-131.
136. Zhang W.N. Effect Ti/C Ratio on the SHS Reaction of Cr–Ti–C System / W.N. Zhang, H.Y. Wang, S.Q. Yin, Q.C. Jiang // Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61. – P. 3075-3078.
137. Vlasov V.A. Annealing of Ti-Cr Carbide Produced by SHS / V.A. Vlasov, S.Yu. Sharivker, V.I. Ponomarev, N.Yu. Khomenko, A.F. Belikova, V.V. Zakorzhevski // Int. J. SHS. – 1997. – Vol. 6. – № 4. – P. 431–437.
138. Seplyarskii, B.S. Influence of Granulation and Ni-Containing Binder Composition on the Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Carbides in the Ti-Cr-C System / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.I. Abzalov, I.D. Kovalev, T.G. Lisina // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. – No 9. – P. 909-917. DOI: 10.1134/S0020168520080142.
139. Сеплярский, Б.С. Влияние грануляции и состава Ni-содержащей связки на самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбидов системы Ti-Cr-C / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Н.И. Абзалов, И.Д. Ковалев, Т.Г. Лисина // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 9. – С. 959-967.
140. Vorotilo, S. (Ti,Cr)C-Based Cermets with Varied Nicr Binder Content via Elemental SHS for Perspective Cutting Tools / S.Vorotilo, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.I. Abzalov, I.D. Kovalev, T.G. Lisina, A.A. Zaitsev // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – P. 412. DOI:10.3390/cryst10050412.
141. Seplyarskii, B.S. SHS of (Ti,Cr)C Powders with Ni-Containing Binder from Granulated Green Mixtures / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.I. Abzalov, T.G.

Lisina // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – No 1. – P. 42-45. DOI: 10.3103/s1061386220010112.

142. Turchia, P.E.A. Modeling of Ni–Cr–Mo Based Alloys: Part I – Phase Stability / P.E.A. Turchia, L. Kaufmanb, Zi-Kui. Liuc // Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. – 2006. – Vol. 30. – P. 70-87.

143. Сеплярский, Б.С. Влияние содержания поливинилбутирала на синтез и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей Ti-Cr-C / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 12. – С. 1842-1849.

144. Seplyarskii, B.S. Effect of the Content of Polyvinyl Butyral on the Synthesis and Phase Composition of Products of Combustion of Ti-Cr-C Granular Mixtures / B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 95. – No 12. – P. 2408-2414. DOI: 10.1134/S0036024421120189.

145. Abzalov, N.I. Combustion of Granulated Ti-Cr-C-NiCr Mixtures: Influence of Binder Content / N.I. Abzalov, B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2021. – Vol. 30. – No 2. – P. 122-124. DOI: 10.3103/S1061386221020023.