

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ Ti + C. ОБЪЯСНЕНИЕ ПАРАДОКСА “ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ”

© 2023 г. Б. С. Сеплярский^{1*}, Р. А. Кочетков¹, Т. Г. Лисина¹, Н. И. Абзалов¹, Д. С. Васильев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022;

после доработки 01.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Впервые выполнено сравнительное исследование макрокинетических параметров горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C при разбавлении их металлическими порошками. Скорости горения порошковых смесей (Ti + C) + 20% Me (Me = Ni, Cu) оказались выше, чем смеси Ti + C, несмотря на более низкую температуру горения, что противоречит теоретическим представлениям о зависимости скорости горения от максимальной температуры в конденсированной гетерогенной среде. При разбавлении смеси Ti + C порошками Ti или TiC такого противоречия нет. Полученные данные объяснены с помощью конвективно-кондуктивной модели горения сильным влиянием примесного газовыделения из титана перед фронтом горения. По значениям скорости горения смесей с гранулами разных размеров получены значения времени передачи горения между гранулами и скорости горения вещества внутри гранул, а также количественная оценка тормозящего влияния примесных газов в порошковых смесях. Для смеси (Ti + C) + 20% Ni время воспламенения гранул оказалось меньше 1 мс. Путем сравнения параметров горения гранулированных смесей титана с сажей, разбавленных другими металлическими порошками и карбидом титана, объяснена эффективность передачи горения между гранулами при наличии горячего расплава Ni.

Ключевые слова: макрокинетика, сомораспространяющийся высокотемпературный синтез, порошковые смеси, гранулированные смеси, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X23090108, **EDN:** XHEQLA

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения гетерогенных систем остаются в фокусе внимания исследователей [1–4]. В процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из частиц металлических компонентов выделяются примесные газы [5]. Так, например, нагрев шихты, содержащей порошок титана, сопровождается значительной десорбцией примесных газифицирующихся примесей, в основном водорода [5–9]. При управлении составом и физическими характеристиками продуктов синтеза требуется понимание механизмов горения и выделения определяющих параметров, влияющих на режим горения. Однако в широко используемой теории горения гетерогенных конденсированных систем [10] не учитывается влияние примесных газов на макрокинетические характеристики процесса. Так, например, осталось необъясненным наблюдавшееся в работе [11] увеличение скорости горения смеси (Ti + C) + xNi

при варьировании содержания никеля в смеси ($0 < \text{Ni} < 25\%$) и монотонном понижении температуры горения. Очевидно, что выражения для скорости горения, следующие из теории “безгазового горения” [10–13], даже качественно не описывают такие результаты, так как в них предполагается рост скорости горения при увеличении температуры горения. В работах [14, 15] для объяснения того, как выделение примесных газов влияет на скорость фронта горения в порошковой смеси, была предложена конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ). В рамках этой модели скорость горения определяется скоростью перемещения расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава. В соответствии с ККМГ гранулирование исходной порошковой смеси приводит к уменьшению влияния примесного газовыделения [16]. Продукты синтеза гранулированных шихт представляют собой гранулы того же размера. Поэтому высокая

Таблица 1. Характеристики исходных компонентов

Компонент	Размер частиц, мкм	
	<50%	<90%
Ti	<105	<169
Ni	<14.3	<27.5
Cu	<38	<72
C	<1	<2

газопроницаемость гранулированной шихты практически не изменяется как в процессе горения, так и после его окончания, что в сочетании с небольшими размерами гранул обеспечивает быстрый отвод примесных газов из зоны реакции. Еще одним преимуществом такого изменения структуры среды является возможность варьирования физически выделенного размерного параметра — диаметра гранул. Если теплопередача между гранулами обеспечивается преимущественно кондуктивным механизмом горения, то по значениям скорости горения смесей с гранулами разных размеров можно определить скорость горения вещества внутри гранулы, т.е. скорость горения порошковой смеси, на которую не влияет выделение примесных газов [17]. Сравнение скоростей горения порошковых и гранулированных сред дает возможность оценить влияние примесного газовыделения на режим горения “безгазовых” порошковых смесей.

Цель сравнительного исследования СВС порошковых и гранулированных смесей ($Ti + C$) + 20% Me (Me = Ni, Cu, Ti) и ($Ti + C$) + 20% TiC состоит в получении макрокинетических характеристик их горения, объяснении парадокса “отрицательной энергии активации”, обнаруженного при горении порошковых смесей, разбавленных на 20% никелем и медью, и в количественной оценке влияния примесных газов на скорость горения порошковых смесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1). Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемая смесь б засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр — 19 мм, высота — 90 мм, толщина стенок — 2 мм) на подложку 7 из минеральной ваты (основа — Al_2O_3). Сигналы от датчиков 2, 3 и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 4, через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер 9. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 5 запускал процесс горения с верхнего тор-

ца образца. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры 8 SONY FDR-AX-700 (скорость съемки — 100–250 кадр/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна (40 ± 5) мм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. В отдельных экспериментах проводилось измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи термопары из вольфрама и рения (BP5/20); для этого шихта помещалась в бумажный стаканчик.

Для приготовления исходных смесей использованы российские порошки промышленного производства (табл. 1): крупнодисперсного Ti (с размерами частиц <169 мкм) марки ПТМ чистотой 99%, Ni марки ПНК УТ-1 чистотой 99.9%, Cu марки ПМС-1 чистотой 99.5% и сажи марки П-803, а также 4%-ный спиртовой раствор поливинилбутираля марки SD-4 для приготовления гранул. Порошок TiC (с размером частиц <50 мкм), использованный для разбавления смесей, получен методом СВС.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Микросайзер 201С производства ООО “ВА Инсталт” (Санкт-Петербург). Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия) с использованием монокроматического $Cu(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура порошков титана исследовалась методом SEM на микроскопе Ultra Plus компании Carl Zeiss (Germany).

Рисунок 2 показывает массовое распределение по размерам частиц исходных порошков компонентов смесей. При расчетах необходимых условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей использованы значения их размеров в точке максимума функции распределения: $d(Ni) = 15$ мкм, $d(Cu) = 40$ мкм, $d(Ti) = 120$ мкм, $d(TiC) = 23$ мкм.

Гранулирование составов проводили следующим образом. Предварительно исходную порошковую смесь перемешивали в течение 4 ч в гравитационном смесителе. Затем к полученной смеси добавляли 4%-ный раствор поливинилбутираля в этиловом спирте до образования пастообразной массы, которую после смешения протирали через сито. Полученные частицы окатывали на вращающейся горизонтальной поверхности для придания им сферической формы, затем высушивали

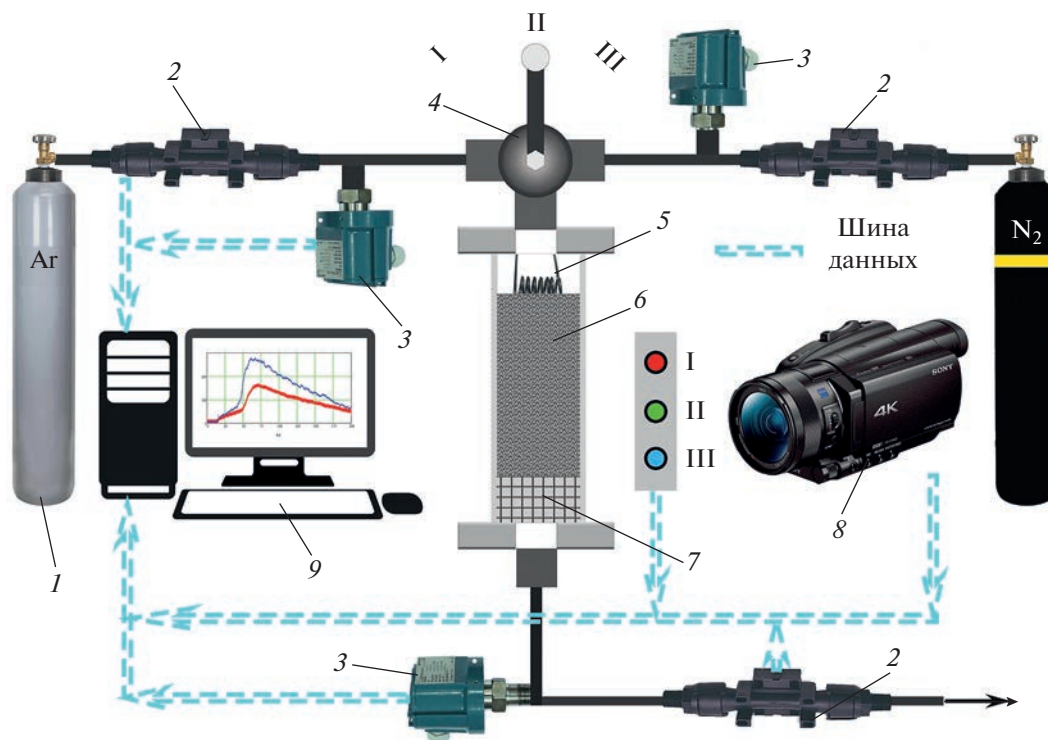


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргонем, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

на воздухе в течение 10 ч и рассеивали на вибросите. На рис. 3 приведены фотографии внешнего вида исходной порошковой смеси и гранулированных смесей с характерным размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм для смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Cu}$. Аналогичный внешний вид имеют и другие смеси, используемые в экспериментах.

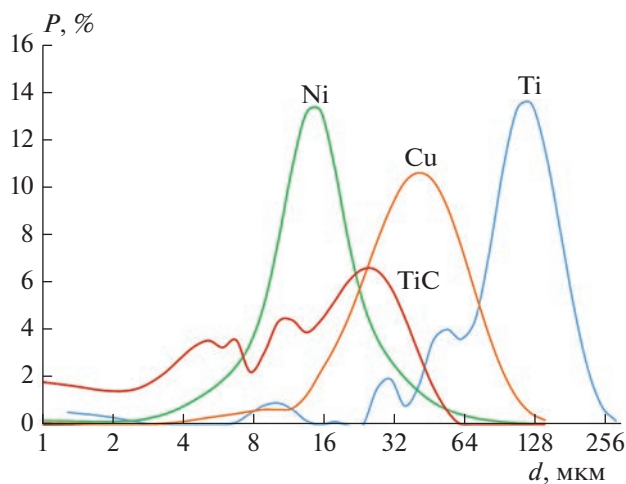


Рис. 2. Распределение частиц исходных порошков компонентов смесей.

В экспериментах использовались гранулы следующих фракций: 0.4–0.8, 1.4–2, 0.6–1.6 мм. При расчетах за размер гранул принималось среднее его значение в каждой фракции: $D = 0.6$, 1.7 и 1.1 мм соответственно.

В табл. 2 приведен состав исследованных смесей и экспериментальная температура горения (T_c) порошковых смесей. Для сравнения приведена также адиабатическая температура горения (T_{ad}), расчи-

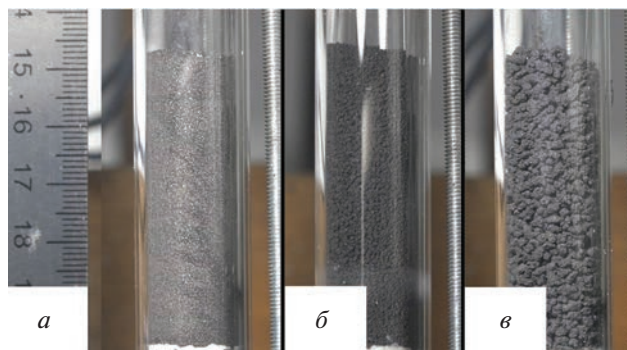


Рис. 3. Фотографии смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Cu}$: а – исходная порошковая смесь, б и в – гранулированная смесь с характерным размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм соответственно.

Таблица 2. Состав смесей, процентное содержание элементов, расчетная (T_{ad}) и экспериментальная (T_c) температуры горения

№	Состав	Ti	C	Ni	Cu	TiC	T_{ad} , K	T_c , K
1	Ti + C	80	20				3300	2950
2	(Ti + C) + 20%Ni	64	16	20			3050	2400
3	(Ti + C) + 20%Cu	64	16		20		3850	2550
4	(Ti + C) + 20%TiC	64	16			20	3000	2350
5	(Ti + C) + 20%Ti	84	16				2950	2750

танная с использованием программного комплекса TERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo>). Температуры даны с округлением до 50 градусов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20% Me (Me – Ni, Cu, Ti), (Ti + C) + 20% TiC происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения. На рис. 4 в качестве примера приведены кадры горения порошковых и гранулированных смесей (Ti + C) + 20% Cu. Измеренные значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Результаты измерения скоростей горения порошковых и гранулированных смесей из табл. 2 показаны на рис. 5. Термодинамический расчет дает в качестве продуктов горения смесей №№ 2, 3 карбид титана и металл, поэтому добавки Ni, Cu к смеси Ti + C можно считать инертным разбавителем, как и TiC в смеси № 4:

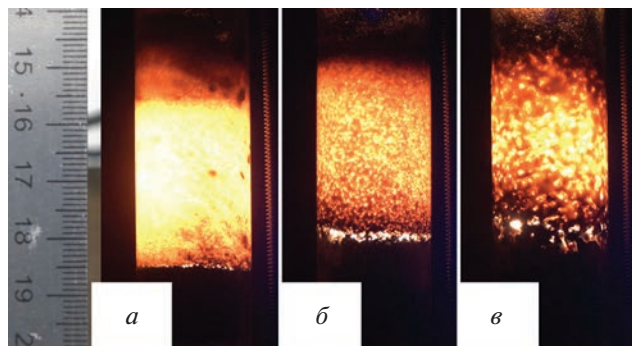
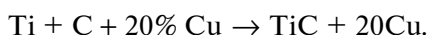
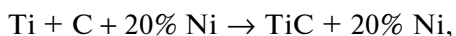
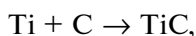


Рис. 4. Кадры горения смеси (Ti + C) + 20% Cu: а – порошковой, б и в – гранулированной с размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм соответственно.

Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что значения скорости горения неразбавленной порошковой смеси № 1а (8 мм/с) ниже, чем смесей №№ 2а, 3а, т.е. смесей, разбавленных на 20% никелем (18.5 мм/с) и медью (14 мм/с). При этом температура горения T_c смесей №№ 2, 3, измеренная в эксперименте, как и адиабатическая температура горения T_{ad} , ниже, чем в неразбавленной смеси № 1 (табл. 2). Следовательно, экспериментальные результаты для порошковых смесей № 2 и № 3 противоречат теоретическим зависимостям скорости от температуры горения в теории распространения пламени в гетерогенных средах [10], в соответствии с которой понижение T_c должно приводить к уменьшению скорости горения. Напомним, что аналогичная зависимость скорости горения от температуры для смеси Ti + C + xNi наблюдалась в работе [11]: при увеличении содержания никеля в смеси от 0 до 25% скорость горения возрастала при монотонном понижении температуры горения.

В предположении узкой зоны реакции как для гомогенного, так и для гетерогенного механизмов взаимодействия исходных реагентов были получены выражения для скорости горения порошковой смеси [10]:

$$U_p^2 = \sigma_{ng} a_c \frac{cRT_c^2}{EQ} k_{0hom} \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right), \quad (1)$$

$$U_p^2 = \sigma_n a_c \frac{cRT_c^2}{EQ} k_{0het} \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \frac{1}{d^{(n+1)}}. \quad (2)$$

Здесь U_p – скорость горения порошковой смеси; a_c – коэффициент температуропроводности смеси; σ_{ng} и σ_n – константы, которые зависят от порядка реакции n (например, для $n = 0$ $\sigma_{ng} = 2$, для $n = 1$ $\sigma_{ng} = 1.1$, для $n = 2$ $\sigma_{ng} = 0.73$), $\sigma_n = (n+1)(n+2)$; c – теплоемкость порошковой смеси; E , k_{0hom} и k_{0het} – энергия активации и предэкспоненциальные множители гомогенной и гетерогенной реакции, соответственно, отнесенные к единице объема пористой среды; R – универсальная газовая постоянная; Q – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы смеси. Из уравнений (1) и (2) следует экспоненциальный рост скорости горения при увеличении T_c . С помощью уравнений (1), (2) кажущаяся (эффективная) энер-

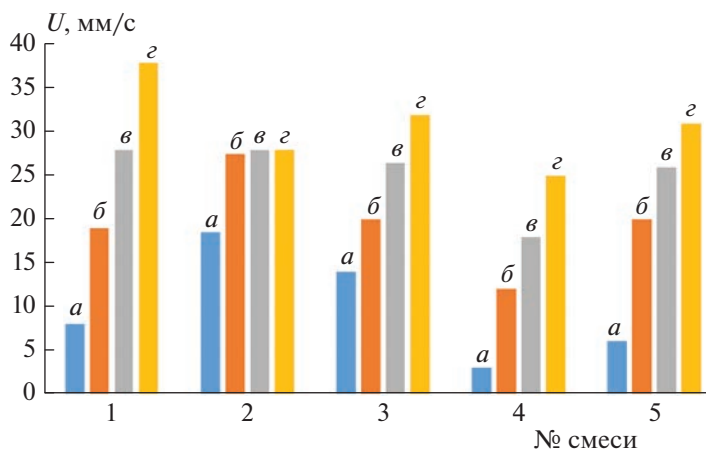


Рис. 5. Экспериментальные скорости горения порошковых смесей (а), гранулированных смесей с размером гранул $D = 0.6$ мм (б) и 1.7 мм (в) в сравнении с расчетной скоростью горения внутри гранул (г).

гия активации для реакции горения может быть определена из графика зависимости $\ln(U_p/T_c)$ от $1/T_c$, которая описывается уравнением Аррениуса.

Применение этих выражений для пар порошковых смесей №№ 1, 2 и №№ 1, 3 приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии активации. При разбавлении порошковой смеси Ti + C титаном (смесь № 5) или карбидом титана (смесь № 4) такого парадокса не наблюдается.

Для объяснения полученных результатов и прежде всего указанного парадокса “отрицательной эффективной энергии активации” используем ККМГ [14, 15]. В соответствии с этой моделью распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Поэтому важно определить, успевают ли частицы исходных компонентов прогреться и выделить примесные газы перед фронтом горения и, в соответствии с ККМГ, затормозить распространение фронта горения. Считается, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, так как газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной смеси [6, 18].

Частицы порошковой смеси успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [19]. Во-первых, характерный размер частиц d должен быть меньше ширины зоны прогрева — $L = a_c/U_p$:

$$d < L. \quad (3)$$

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

$$t_h < t. \quad (4)$$

При вычислениях L , t , t_h использованы экспериментальные данные о скоростях горения порошковых смесей, а также следующие значения теплофизических характеристик компонентов: $a_c = 10^{-6}$ м²/с [20], $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6}$ м²/с [21], $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с [22], $a(\text{TiC}) = 6.2 \cdot 10^{-6}$ м²/с [23], $a(\text{Ni}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ м²/с и $a(\text{Cu}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ м²/с [24]. В табл. 3 приводятся результаты расчетов L , t , t_h для компонентов порошковых смесей, знак “+” в столбце “Прогрев” означает выполнение для них обоих условий (3), (4); знак “—” показывает, что условие (3) не выполнено.

Из табл. 3 видно, что условия прогрева (3), (4) выполняются для частиц Ti в порошковых смесях №№ 1, 4, 5 и не выполняются в смесях № 2 и № 3. Для частиц Ni, Cu, TiC и частиц сажи, имеющих размер 1–2 мкм, оба условия прогрева выполняются. В смесях №№ 2, 3 с содержанием никеля и меди 20% выделение примесных газов из частиц Ti происходит за фронтом. Судя по увеличению скорости горения этих порошковых смесей по сравнению с неразбавленной смесью № 1, частицы Ni и Cu, которые успевают прогреться перед фронтом горения, практически не выделяют примесных газов.

Таким образом, в порошковых смесях №№ 1, 4, 5 выделение примесных газов из Ti, C происходит в зоне прогрева волны горения и в соответствии с ККМГ тормозит распространение фронта горения. Скорость горения смеси № 4 ниже, чем

Таблица 3. Значения скорости горения порошковой смеси U_p (мм/с) и результаты расчетов L (мкм), t и t_h (мс) для компонентов порошковых смесей эффективного размера d (мкм) в смесях №№ 1–5

№ смеси	U_p	Компонент	d	L	t_h	t	Прогрев
1	8	Ti	120	125	0.450	16	+
2	18.5			54		3	–
3	14			71		5	–
4	3			333		111	+
5	6			167		28	+
2	18.5	Ni	15	54	0.004	3	+
3	14	Cu	40	71	0.027	5	+
4	3	TiC	23	333	0.021	111	+

Таблица 4. Значения скорости горения порошковой смеси U_p (мм/с) и результаты расчета h (мм), v_c (мм/с) и t_{ig} (мс) по скоростям горения гранулированных смесей, U (мм/с)

№ смеси	U_p	U	h	U	h	v_c	t_{ig}	v_c/U_p
		$D = 0.6 \text{ мм}$		$D = 1.7 \text{ мм}$				
1	8	19	0.18	28	0.25	38	16	4.8
2	18.5	27.5	0.15	28	0.25	28	0	1.5
3	14	20	0.17	26.5	0.25	32	11	2.3
4	3	12	0.22	18	0.31	25	26	8.3
5	6	20	0.17	26	0.26	31	11	5.2

смеси № 5 с наибольшим содержанием титана, равным 84% (табл. 2). Ответить на вопрос, является ли это следствием более низкой температуры горения смеси № 4 или играет роль также и выделение примесных газов из TiC перед фронтом горения, поможет анализ горения гранулированных смесей.

Измеренные скорости горения всех гранулированных смесей (столбцы b и v на гистограмме рис. 5) оказались выше, чем соответствующих порошковых (столбцы a). Скорость горения гранулированной смеси определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле. Механизм горения отдельной гранулы (вещества гранулы) можно считать подобным механизму горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размеров частиц исходных компонентов. В гранулированной смеси внутри гранулы условия отвода примесных газов из зоны горения лучше по сравнению с порошковой засыпкой, поскольку длина зоны фильтрации по грануле до пористого пространства между гранулами не превышает половину ее диаметра. В сочетании с высокой газопроницаемостью гранулированной шихты это нивелирует влияние примесных газов на процесс горения вещества гранул [16]. Поэтому при выполнении условий (3), (4) для порошковой смеси гранулирование увеличивает скорость горения образца.

В процессе горения исследованных смесей гранулы сохраняли свою форму (рис. 6), поэтому можно предположить, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи. Тогда, следуя методике, предложенной в работе [17], можно рассчитать такие характеристики, как скорость сгорания вещества гранулы, v_c , и время передачи горения от гранулы к грануле, t_{ig} . Необходимым условием для применения такого подхода является выполнение неравенства

$$h < D, \quad (5)$$

где D — размер гранулы, h — глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения:

$$h = (at_{ig})^{1/2}; \quad (6)$$

здесь a — коэффициент температуропроводности гранулы, равный 10^{-6} м²/с [17], и

$$t_{ig} \leq t_b = D/U, \quad (7)$$

t_b — время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Используя экспериментальные скорости горения и считая $t_{ig} = t_b = D/U$ (оценка сверху), по формулам (6), (7) получаем глубину прогрева гранул h (табл. 4).

Оценки показали, что $h < D$ для гранул всех размеров, поэтому их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконеч-

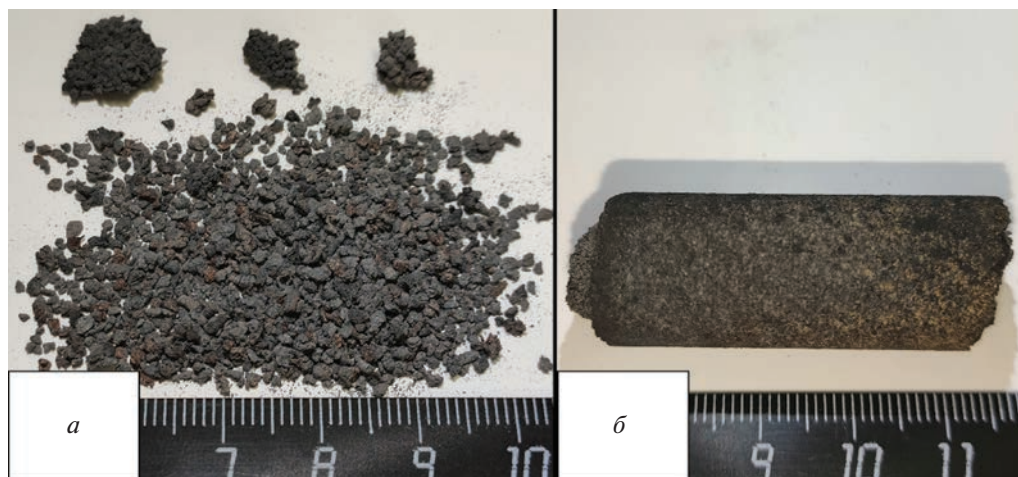


Рис. 6. Внешний вид продуктов синтеза гранулированной (а) и порошковой (б) и смеси (Ti + C) + 20% Cu.

ного тела. Следовательно, время передачи горения от одной гранулы к другой, t_{ig} , можно считать одинаковым для гранул разных размеров одного состава. А поскольку внутри гранулы фронт распространяется в основном по непрогретому веществу, скорость горения вещества гранулы, v_c , тоже можно считать одинаковой для разных гранул одинакового состава.

В образце из большого количества гранул время сгорания гранулы:

$$t_b = t_c + t_{ig}. \quad (8)$$

После подстановки (8) в формулу (7) и замены $t_c = D/v_c$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение U с v_c и t_{ig} :

$$U = v_c / (1 + v_c t_{ig} / D) = v_c / (1 + t_{ig} / t_c). \quad (9)$$

При последовательной подстановке в выражение (9) значений D и U для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую, получаем значения v_c и t_{ig} .

Результаты решения системы уравнений при подстановке данных для фракций гранул с $D = 0.6$ и 1.7 мм для составов №№ 1–5 приведены в табл. 4. Для контроля правильности сделанных предположений можно по полученным значениям v_c и t_{ig} рассчитать скорость горения гранулированной шихты с гранулами другого размера. Так, в случае смесей с гранулами фракции 0.8 – 1.4 мм ($D = 1.1$ мм) получаем для состава Ti + C расчетное значение $U^* = 25$ мм/с (экспериментальная скорость горения образца $U = 23.5$ мм/с), для состава (Ti + C) + 20% Cu – $U^* = 24$ мм/с (ср. с экспериментальным значением $U = 23$ мм/с). Видно, что в пределах погрешности измерения (10%) расчетные скорости горения гранулированных смесей совпадают с экспериментальными.

Для всех составов v_c превышает скорость горения порошковых смесей. Количественная мера тормозящего влияния примесных газов на скорость горения порошковых смесей v_c/U_p показана в последнем столбце табл. 4. Для порошковых смесей №№ 1, 4, 5 оценить отдельно влияние примесных газов, выделяющихся перед фронтом из Ti и C, невозможно; можно лишь указать, что количество выделившихся из сажи примесных газов в них одинаковое вследствие одинакового массового содержания углерода. Поэтому максимальный тормозящий эффект должен проявляться в смеси 5 с наибольшим содержанием Ti – 84% (табл. 2). Но расчет на основе экспериментальных данных показывает максимальное тормозящее влияние примесных газов для порошковой смеси № 4, разбавленной на 20% карбидом титана. Это указывает на значительное выделение примесных газов из карбида титана в порошковой смеси № 4 в зоне прогрева волны горения. Возможность поглощения продуктами горения примесных газов, выделившихся при синтезе карбида титана, была показана в работе [5].

При анализе данных, приведенных в табл. 4, обращает на себя внимание практически одинаковые значения скорости горения гранулированных смесей (Ti + C) + 20% Ni с разными размерами гранул. В соответствии с выражением (9) это означает, что время передачи горения от гранулы к грануле близко к нулю (согласно расчету оно меньше 1 мс). В смесях с большим количеством переходов горения между гранулами ($D = 0.6$ мм) такое небольшое значение t_{ig} является причиной более высокой скорости горения для состава № 2, чем состава № 1, несмотря на более низкие значения T_c и v_c . Наиболее вероятная причина такого низкого значения t_{ig} для смеси № 2 – различие механизмов передачи горения от гранулы к грануле.

Температура горения смеси (Ti + C) + 20% Ni выше температуры плавления никеля, который, по данным термодинамических расчетов и результатам рентгено-фазового анализа, является для данной смеси инертным компонентом. По-видимому, для данной гранулированной смеси реализуется не кондуктивный, а конвективный механизм передачи горения, когда расплав никеля перетекает из сгоревшей гранулы в несгоревшую и поджигает ее. В соответствии с изложенным в работе [25] движущая сила растекания определяется разностью энергии адгезии, зависящей от теплового эффекта химической реакции, и когезии. Поэтому экзотермическая реакция Ti + Ni обеспечивает положительное значение движущей силы растекания. Казалось бы, похожая ситуация реализуется и в случае гранулированной смеси № 3, в которой медь при температуре горения, как и никель, находится в жидком состоянии и является разбавителем для смеси Ti + C. Однако время перехода горения между гранулами для смеси № 3 имеет значение, близкое к величине t_{ig} для смеси № 5 с близкой температурой горения. Причиной такого различия для смесей № 2 и № 3, по-видимому, является разница в тепловом эффекте экзотермической реакции [26, 27]: величина энтальпии реакции титана с никелем почти в 4 раза превышает таковую для титана с медью. Поэтому механизм передачи горения от гранулы к грануле в смеси № 3 остается кондуктивным.

Таким образом, сопоставление скоростей горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C с плавящимися и неплавящимися добавками позволило выявить макрокинетический механизм их влияния на скорость горения порошковых смесей и дать количественную оценку этому влиянию.

ВЫВОДЫ

1. С позиций конвективно-кондуктивной модели горения парадоксальное увеличение скорости горения при разбавлении смеси Ti + C на 20% никелем и медью объяснено влиянием примесного газовыделения.

2. Экспериментально-расчетным путем определены скорость сгорания вещества гранул и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей (Ti + C) + 20% Me (Me = Ni, Cu, Ti) и (Ti + C) + 20% TiC.

3. На основании экспериментальных данных количественно определено тормозящее влияние примесного газовыделения на скорость горения исследованных порошковых смесей.

4. Сопоставление скоростей горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C при разбавлении их карбидом титана позволило объяснить уменьшение скорости горения порошковой

смеси (Ti + C) + 20% TiC влиянием примесного газовыделения.

5. Подтверждена применимость сформулированных авторами условий прогрева частиц порошковых смесей в зоне прогрева волны горения для оценки влияния примесного газовыделения на макрокинетику горения титаносодержащих смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
2. Турсынбек С., Зарко В.Е., Готов О.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050118>
3. Силаков С.Л., Юхвид В.И., Хоменко Н.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 94; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090113>
4. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
5. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 4. С. 55.
6. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 4. С. 55.
7. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Р.М. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 2. № 1. С. 9.
8. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
9. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. // Докл. АН. 2004. Т. 398. № 1. С. 72.
10. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 2. С. 202.
11. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 2318.
12. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. // Adv. Chem. Eng. 1998. V. 24. P. 79.
13. Rogachev A.S. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 2. P. 215.
14. Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
15. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2017; https://doi.org/10.1007/978-3-319-56508-8_4
16. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134.
17. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65; <https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
18. Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Shcherbakov V.A., Kharatyan S.L., Shteinberg A.S. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 3. P. 321.
19. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. and Flame. 2022. V. 236. P. 111811; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>

20. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
21. Slezak T., Zmywaczuk J., Koniorczyk P. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2170. Issue 1. 020019; <https://doi.org/10.1063/1.5132738>
22. Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С., Крылов В.Л. // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.
23. Хусид Б.М., Хина Б.Б., Баштовая Е.А. // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 6. № 6. С. 64.
24. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
25. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.И. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 1. С. 110.
26. Bellen P., Kumar K.C.H., Wollants P. // Intern. J. Mater. Res. 1996. V. 87. № 12. P. 972; <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-871207>
27. Kumar K.C.H., Ansara I., Wollants P., Delaey L. // Ibid. № 8. P. 666; <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870811>