

Абзалов Наиль Илдусович

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

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

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской академии наук (ИСМАН)

<b>Научный руководитель</b>	<b>Сеплярский Борис Семенович</b> кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией горения дисперсных систем, ведущий научный сотрудник ИСМАН
<b>Официальные оппоненты</b>	<b>Кичатов Борис Викторович</b> доктор технических наук, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник лаборатории активных коллоидных систем, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва  <b>Ермолаев Борис Сергеевич</b> доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории взрывных процессов в конденсированных средах, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва
<b>Ведущая организация</b>	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования <b>«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</b> , г. Москва.

Защита диссертации состоится « 12 » октября 2022 года в 10.00 на заседании диссертационного  
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[http://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/abzalov-n.pdf](http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/abzalov-n.pdf)

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)  
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.т.н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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. 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%.

Композиты на основе TiC превосходят аналоги на основе WC-Co по стойкости к износу и окислению, а также по режущим характеристикам, но определенно уступают по ударной вязкости.

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.

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

В многочисленных работах 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. 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.

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 проникаемый 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.

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.

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 работы**

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  $(Ti+C)-xNi$ ,  $Ti-Cr-C$  с металлической связкой. Определены условия получения за одну стадию двойного карбида  $(Ti,Cr)C$  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  $(Ti+C)-xNi$ ,  $Ti-Cr-C$ . 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  $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$  (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 рентгеноструктурного анализа, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений.

4. 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, который легко измельчается до порошкообразного состояния.

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

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

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  $(Ti+C)-xNi$  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  $(Ti+C)-xNi$ ;

3. Результаты исследования закономерностей горения гранулированных смесей  $(Ti+C)-xNi$ ,  $Ti-Cr-C$  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  $(Ti+C)-xNi$ ,  $Ti-Cr-C$  с металлической связкой;

8. Результаты исследования влияния размеров и морфологии частиц титана на закономерности горения гранулированных смесей  $(Ti+C)-xNi$  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<sup>TRA</sup>, 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** описана актуальность темы диссертации, отражены научная новизна и практическая ценность работы.

**В первой главе** представлен обзор научной литературы по теории и практике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, рассмотрена конвективно-кондуктивная модель горения. Подробно описано гранулирование, и методы получения композиционных порошков. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны использованные в работе реагенты (таблица 1), излагается методика проведения экспериментов, приведено описание экспериментальной установки для изучения закономерностей горения гранулированных составов насыпной плотности, методик, используемых для изучения характеристик исходных веществ и продуктов синтеза, данных, регистрируемых датчиками экспериментальной установки во время проведения эксперимента.

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 1 (колонка до 90% масс.). Распределение частиц по размерам определяли на анализаторе частиц MicroSizer-201.

Таблица 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%				

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)).

Для проведения гранулирования в качестве органической связки-клея был выбран поливинилбутираль.

Для получения раствора поливинилбутираль смешивали с 95% этиловым спиртом. В данной работе использовали концентрации 4% и 10% (масс.) поливинилбутирала. Также проводили гранулирование без ПВБ, т.е. чистым спиртом, для определения влияния количества органической связки в гранулах на закономерности горения и фазовый состав продуктов. При гранулировании фиксировали массу порошка и объем вводимого в него раствора. Далее по известной концентрации раствора, массе порошка и объему введенного раствора производили расчет количества ПВБ в гранулах. В данной работе величина остаточного ПВБ в гранулах варьировалась от 0 до ~ 2,3% (масс.).

Процесс получения гранул состоит из нескольких стадий: 1) смешивание порошков исходных компонентов на смесителе гравитационного типа; 2) введение раствора поливинилбутирала в полученную на первом этапе шихту; 3) протирание пастообразной смеси через сито и окатывание на горизонтальной поверхности; 4) высушивание на воздухе в течении 4-5 часов; 5) рассев полученных гранул на необходимые фракции.

Схема экспериментальной установки для изучения закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей представлена на рисунке 1.

Экспериментальная работа велась по следующему алгоритму: шихта (9) (порошок либо гранулы) засыпалась в кварцевую трубку (внешний диаметр 20 мм, высота 90 мм), в нижнюю часть которой был вставлен цилиндр из металлической сетки (11), с впрессованной внутрь минеральной ватой (10). Переключением трехпозиционного регулятора газа (12) производили выбор состава потока газа. К переключателю подключена панель светодиодных индикаторов, которая информирует о положении регулятора. 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 в режиме реального времени поступают 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). На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. Значения скоростей являются средними из 3-4 экспериментов, разброс значений относительно среднего составлял не более 10 %.

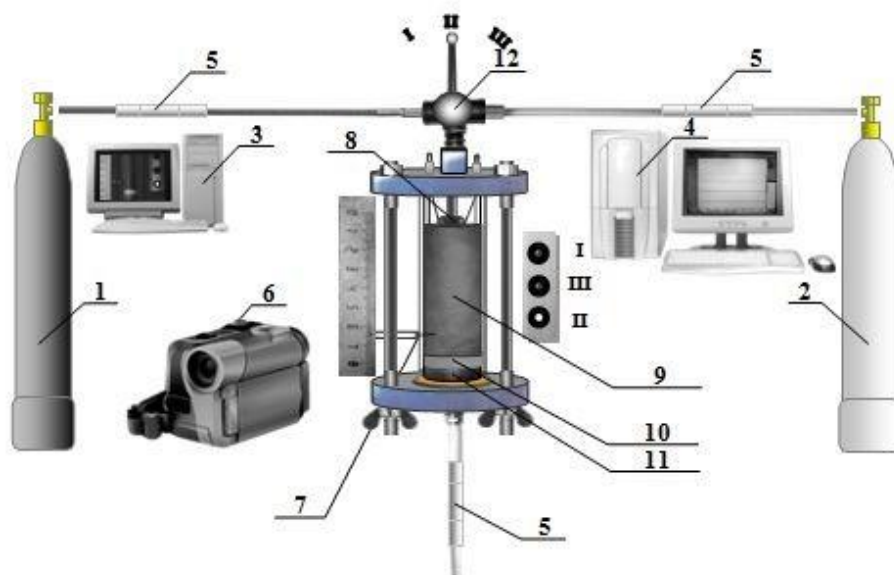


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

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-ренийя 5/20, 8 – поджигающая спираль 9 – образец, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – трехпозиционный переключатель, позволяющий менять как баллон, из которого осуществляется подача газа (положение I – азот; II – аргон), так и отключать подачу газа (положение III) в реакционную камеру.

Перед синтезом исходная смесь продувалась потоком аргона для исключения усадки в процессе горения и получения стабильных результатов.

Исследование полученных конденсированных продуктов синтеза проводили с использованием методов рентгенофазового (РФА) и электронномикроскопического 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. РФА проводили на порошковых дифрактометрах ДРОН-3М и ARL X<sup>TRA</sup> на медном излучении.

**Третья глава** посвящена исследованию фазового состава и структуры карбида титана с никелевой связкой, полученного методом СВС из гранулированной шихты с использованием порошков титана различной морфологии в спутном потоке инертного и активного газа. Установлено, что в отличие от порошковых смесей насыпной плотности продукты горения гранулированной шихты (Ti+C)+25%Ni (масс.) в отсутствие продува газом и в потоке азота сохраняют структуру и размеры гранул и легко дробятся до порошка. Для порошковой шихты как

при наличии, так и в отсутствие потока газа, а для гранулированной смеси в потоке аргона продукты горения представляли собой спеки, плохо поддающиеся дроблению, независимо от морфологии титана. При исследовании микроструктуры продуктов горения, независимо от исходной смеси (гранулы или порошок насыпной плотности), обнаружено, что средний размер зерен карбида титана составляет 2-4 мкм, тогда как исходный размер частиц титана ~ 70 мкм) (Рисунок 2). При этом фазовый состав продуктов синтеза зависит от дисперсности и морфологии частиц титана. Для титана ПТМ (110) конечный продукт синтеза содержит фазы карбида титана и никеля. При сжигании смесей на основе порошка титана ПТМ (170) или смеси 50% ПТМ (110) + 50% ПТМ (170) (масс.) в конечном продукте наблюдаются фазы TiC, Ni и интерметаллидов  $Ti_xNi_y$ . Обнаружено, что синтез в потоке азота изменяет фазовый состав продуктов горения смесей на основе порошков титана ПТМ (170) и смеси 50% ПТМ (110) + 50% ПТМ (170), а именно, приводит к исчезновению фаз интерметаллидов (Рисунок 3).

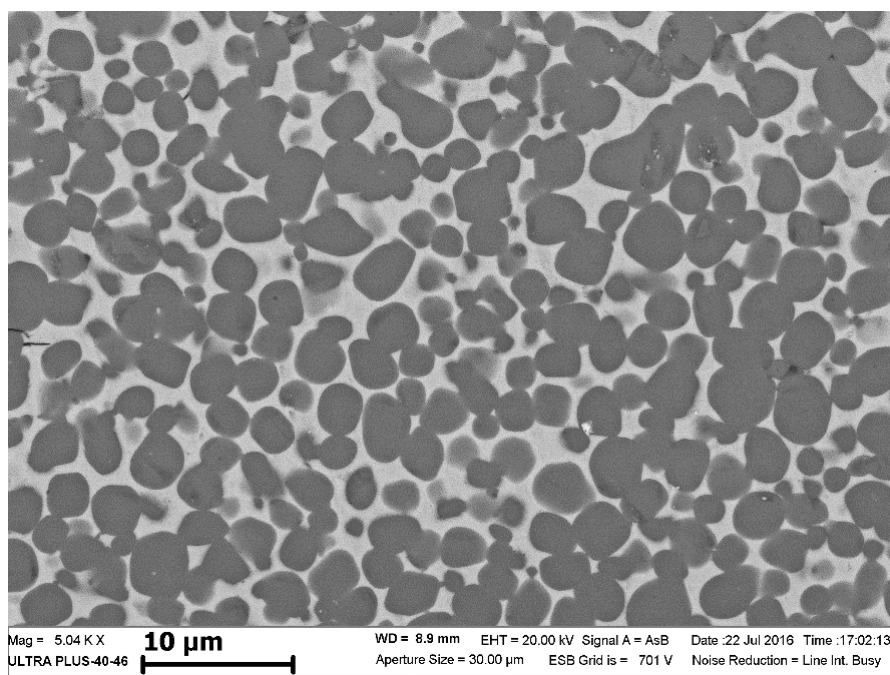


Рисунок 2 – Микроструктура гранулы (Ti+C)+25%Ni (масс.) после синтеза (светлые области – никель, темные – карбид титана)

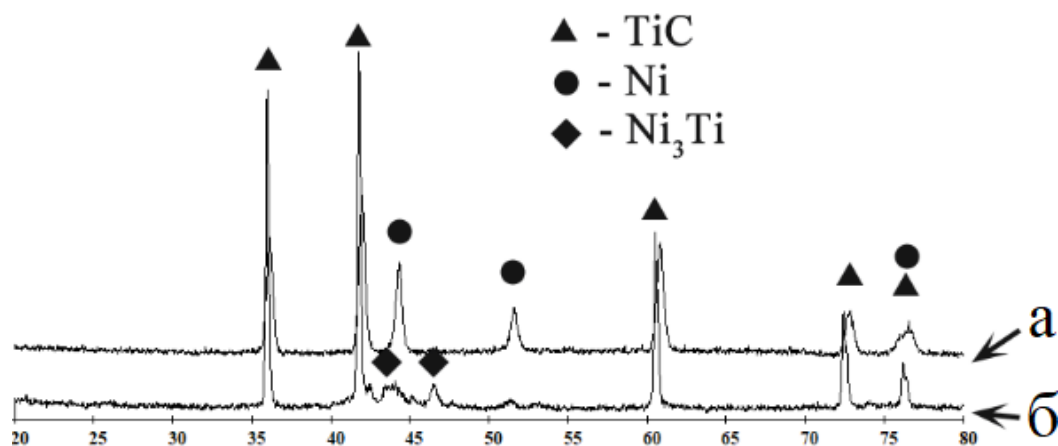


Рисунок 3 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси (Ti+C)+25%Ni (масс.) на основе смеси титанов ПТМ (170) и ПТМ (110) в равных долях в потоке азота (а) и без потока газа (б)

#### Четвертая глава

В этой главе описывается исследование влияния содержания поливинилбутираля (ПВБ) (0–2,3% (масс.)) на скорость горения и фазовый состав гранулированной смеси (Ti+C)-xNi, где  $x = 0, 5, 10, 15, 20$  % масс. В исследовании использовали титан ПТМ (50). Увеличение количества ПВБ позволит уменьшить прочность получаемых образцов, что в свою очередь является целесообразным при получении композиционных порошков.

Таблица 2 – 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)	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>	А (4% р-р ПВБ (масс.))		Б (10% р-р ПВБ (масс.))		Без ПВБ
				$\rho_b/\rho_s$	$U$ , мм/с	$\rho_b/\rho_s$	$U$ , мм/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

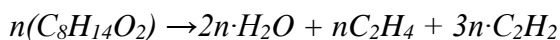
$c_s$  – удельная теплоемкость вещества смеси,  $\rho_s$  – насыпная плотность смеси,  $\rho_b$  – масса связующего вещества в единице объема,  $\rho_b/\rho_s$  – отношение плотности связующего и вещества смеси,  $T_{ad}$  – адиабатическая температура горения,  $x$ , масс. % – содержание никеля в смеси,  $U$  – экспериментальная скорость фронта горения при различном содержании ПВБ.

Определим влияние ПВБ на скорость горения в рамках теории фильтрационного горения (ТФГ). В соответствии с ТФГ, максимально возможная скорость горения  $U_f$  с учетом малости отношения  $\rho_b c_g / c_s \rho_s$  выражается следующим образом:

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

где  $G_g$  – массовый расход газа,  $\rho_g$  – плотность и  $c_g$  – удельная теплоемкость газообразных продуктов разложения (ПР) ПВБ,  $c_s$  – удельная теплоемкость вещества смеси. Величину массового потока газа можно выразить как  $G_g = U_f \rho_b$ .

Применив выражение (1), 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  $\sim 2500$  Дж/(кг·К). Расчеты показывают, что второй член выражения (1) при использованных экспериментальных значениях  $\rho_b/\rho_s$  мал и  $U_f \approx U_0$ .

Рассчитанные по ТФГ зависимости скоростей горения от количества Ni и ПВБ в смеси (смотри уравнение 1), а также экспериментальные зависимости скоростей горения  $U, U_0$  показаны на рисунке 4.

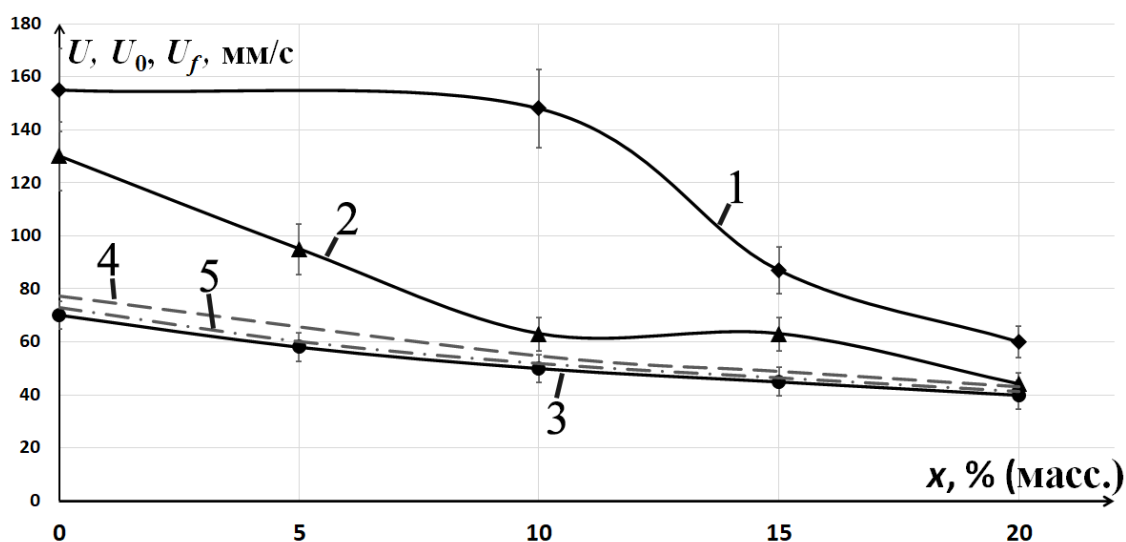


Рисунок 4 – Скорости горения: смесей Б (содержание ПВБ ~ 2 % (масс.)) – кривая 1; смесей А (содержание ПВБ ~ 1 % (масс.)) – кривая 2; смесей, гранулированных без ПВБ – кривая 3; Рассчитанные по ТФГ скорости горения  $U_f$ : для смесей Б – кривая 4; для смесей А – кривая 5

Как видно из рисунка 4, результаты экспериментов при наличии большего количества ПВБ и малого содержания Ni в смеси не описываются ТФГ.

Для объяснения полученных результатов обратимся к другому возможному режиму горения гранулированных систем в потоке газа – конвективному.

Для конвективного режима характерна высокая скорость, которая реализуется за счет потока активного газа, который поджигает с поверхности гранулы. 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. Время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно оценить по формуле:  $t = d/U$ . Для экспериментальных скоростей горения  $U$  гранул характерного размера  $d = 1$  мм время воспламенения изменяется при варьировании содержания Ni в смеси от 0 до 20% (масс.) 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  $t_h = r^2/a$ , где  $r = d/2$ ,  $a$  – коэффициент температуропроводности. Подставляя  $a = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, 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.

Наглядная схема процесса горения образца в конвективном режиме показана на рисунке 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  $U_0$ . Как показывают оценки, за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает разложиться (рисунок 5 б). При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя горячие продукты (рисунок 5 в). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа (механизм спутной фильтрации).

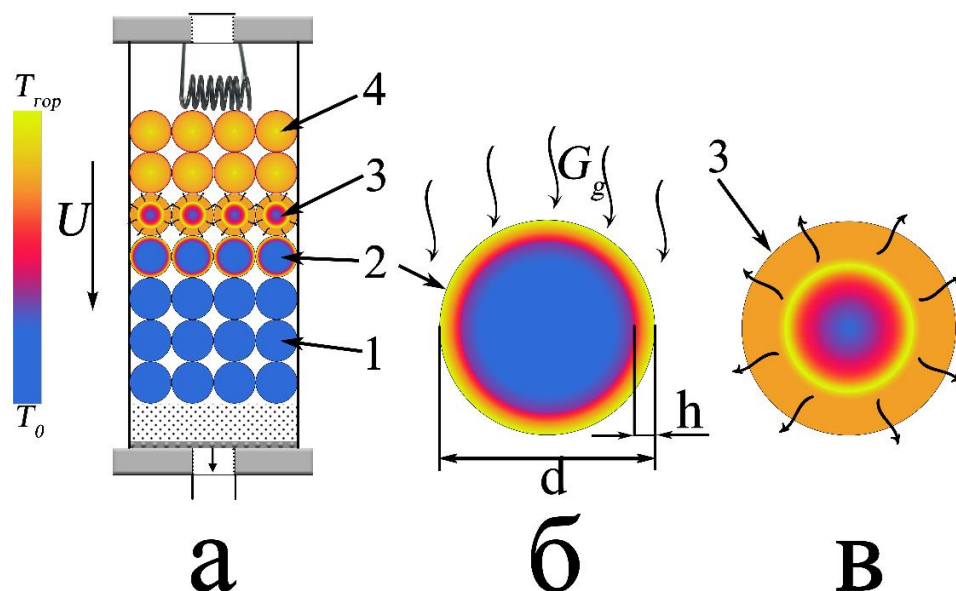


Рисунок 5 – Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а); разреза гранулы на стадии воспламенения (б); и горения (в): 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ (h – толщина прогретого слоя)

По данным рентгенофазового анализа, фазовый состав продуктов горения не меняется при изменении содержания поливинилбутирала и никеля в смеси и включает в себя две фазы – TiC и Ni (рисунок 6).

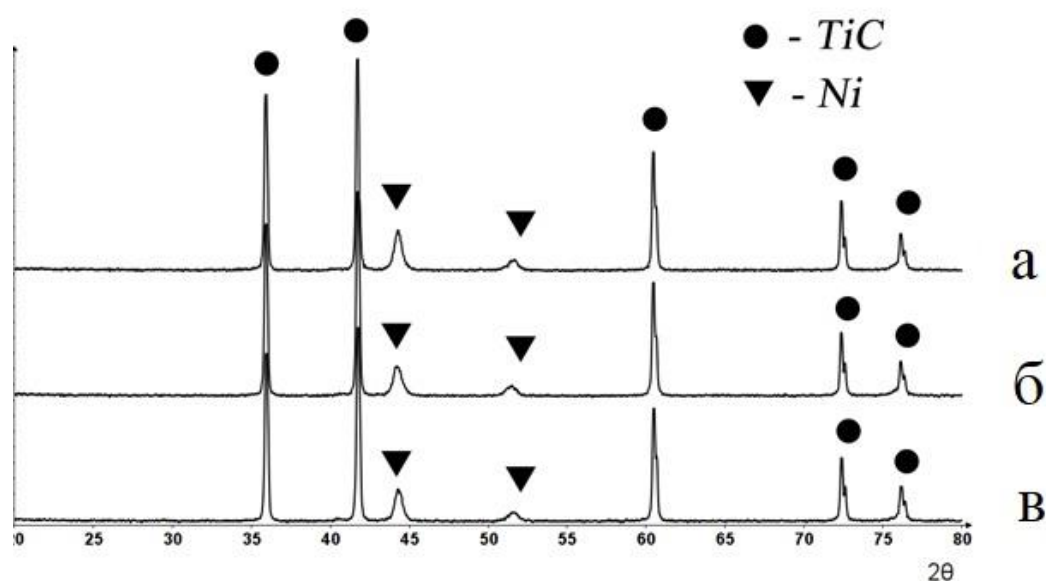


Рисунок 6 – Дифрактограммы продуктов горения смесей (Ti+C)+15% Ni(масс.) при содержании ПВБ: ~ 2% – (а), ~ 1% – (б) (масс.) и без ПВБ – (в)

В соответствии с задачами работы, были проведены исследования влияния варьирования количества ПВБ на разمول полученных продуктов. Для этого образцы состава (Ti+C)+20% Ni (масс.) с различным содержанием ПВБ (0, ~ 1, ~ 2% масс.) были поочередно размолоты в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette. Обработку проводили в течении 5 минут в режиме 320 об/мин с шарами из оксида циркония. После этого был проведен отсев фракции менее 250 мкм. Результаты приведены на рисунке 7.

**Выход фракции < 250 мкм, %  
(гранулированные составы)**

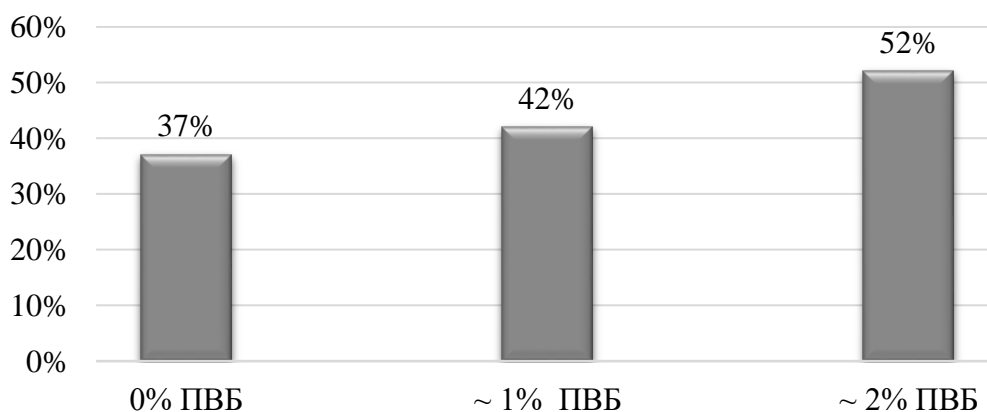


Рисунок 7 – Размол продуктов синтеза (Ti+C)+Ni 20% (масс.)

Как видно из рисунка 7, наибольший выход фракции <250 мкм зафиксирован для смеси, содержащий ~ 2 % (масс.) ПВБ, т.е. увеличение количества ПВБ приводит к облегчению размол полученных продуктов. Также был произведен размол образца, синтезированного из порошковой смеси состава (Ti+C)+20% (масс.) Ni. При размол в тех же условиях, что и для гранулированных образцов, за 5 минут с поверхности порошкового спека намолось ~ 5% (масс.) массы образца. Приведенные результаты наглядно демонстрируют преимущества применения гранулированных смесей для получения композиционных порошков методом СВС.

Также в главе описано исследование влияния размеров гранул на закономерности горения гранулированных смесей 90%(Ti+C)+10%Ni и 80%(Ti+C)+20%Ni (масс.) с содержанием связки – поливинилбутирала порядка 1 % (масс.). Экспериментальные данные и расчеты показали, что для гранул фракций 0,4-0,8, 0,8-1,2, 1,4-2,0 и 0,6-1,6 мм распространение волны горения происходит в кондуктивном режиме.

Таблица 3 – Скорости горения гранул (100%-x)(Ti+C)+xNi (масс.) разных фракций в отсутствие потока газа

№	Фракция, мм	d, мм	U, мм/с; x=10% масс.; $T_{ad} = 3144 K$	U, мм/с; x=20% масс.; $T_{ad} = 3037 K$
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

По экспериментальной скорости горения гранулированных смесей из гранул разных фракций впервые рассчитаны микро- и макроскопические характеристики горения – время передачи горения от гранулы к грануле  $t_{ig}$  и скорость горения вещества гранул  $v_{com}$  для разных смесей. Для расчетов была получена система уравнений, связывающая искомые значения  $v_{com}$  и  $t_{ig}$  с экспериментальными скоростями горения для двух фракций  $U_1$  и  $U_2$ :

$$\begin{cases} U_1 = \frac{v_{com} * d_1}{(d_1 + v_{com} * t_{ig})} \\ U_2 = \frac{v_{com} * d_2}{(d_2 + v_{com} * t_{ig})} \end{cases} \quad (2)$$

При подстановке в (2) данных для фракций №1 и №2 (таблица 3) для смеси с содержанием Ni 10 % (масс.) в результате расчета получены следующие значения:  $t_{ig}=0,006$  с,  $v_{com}= 105,6$  мм/с. Для проверки с использованием найденных значений рассчитана скорость горения фракции № 3, которая составила 76,6 мм/с, при этом среднее экспериментальное значение 78 мм/с.

Для смесей с 10 и 20% Ni (масс.) время передачи горения от гранулы к грануле оказалось одинаковым для всех фракций – примерно 0,006 с.

Независимо от размера гранул в рентгенограммах продуктов горения присутствуют только фазы TiC и Ni. В результате синтеза получены хрупкие агломераты, легко дробящиеся в лабораторных условиях. Полученные данные свидетельствуют о возможности безопасного масштабирования процесса получения металлокерамики (Ti+C)-xNi с содержанием Ni 10 и 20% (масс.) в режиме горения из гранулированной шихты с размерами гранул до 1,7 мм.

#### Пятая глава

Данная глава посвящена получению двойного карбида (Ti,Cr)C с никельсодержащей связкой, содержащего минимальное количество побочных фаз. Для этого варьировали как состав основной смеси Ti-Cr-C, так и никельсодержащих связок (см. табл. 4) (использовался титан ПТМ (50). Для получения продуктов синтеза в виде хрупких спеков, размол которых до порошкообразного состояния будет менее энергозатратным, применяли грануляцию исходных смесей. Для выяснения влияния гранулирования параллельно выполнены эксперименты для порошковых смесей. Состав исходных смесей, не содержащих связку, рассчитывался на получение конечного продукта 70%TiC/30%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (масс.) и 80%TiC/20%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (масс.).

Таблица 4 – Обозначение и состав гранулированных смесей (M1 - M8) и никельсодержащих связок (B1 - B3), использованных в работе

Обозначение	Состав, масс. %	Элементный состав, масс. %			
		Ti	Cr	C	Ni
B1	Ni	-	-	-	100,0
B2	Нихром X20H80	-	20,0	-	80,0
B3	Нихром X40H60	-	40,0	-	60,0
M1	70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C)	56,0	26,0	18,0	-
M2	80%M1+20%B1	44,8	20,8	14,4	20,0
M3	80%M1+20%B2	44,8	24,4	14,4	16,0
M4	80%M1+20%B3	44,8	28,2	14,4	12,0
M5	80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C)	64,0	17,2	18,8	-
M6	80%M5+20%B1	51,2	13,8	15,0	20,0
M7	80%M5+20%B2	51,2	17,8	15,0	16,0
M8	80%M5+20%B3	51,2	21,8	15,0	12,0

Исследование процесса горения гранулированных и порошковых смесей M1, M2, M5, M6 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 M1 составляла 22 мм/с для гранулированной смеси и 14 мм/с для порошковой, а состава M2 – 9 мм/с и 6 мм/с, соответственно. Наблюдалось визуальное отличие в горении порошковых и гранулированных смесей M5 и M6. 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.

РФА продуктов горения смеси М1 показал, что продукт представляет собой двойной карбид титана-хрома (Ti,Cr)C с небольшой долей TiC. С добавлением 20% (масс.) Ni (смесь М2) происходят изменения фазового состава: появляются фазы карбидов хрома и нихрома. Пики основной фазы (Ti,Cr)C смещаются в сторону меньших углов, что, в соответствии с литературными данными, говорит об уменьшении содержания хрома в двойном карбиде (Ti,Cr)C. Наличие фазы нихрома показывает, что в процессе горения часть хрома взаимодействует с никелем.

Уменьшение растворимости Cr в (Ti,Cr)C по сравнению с составом М1 может быть связано со снижением температуры горения. Для увеличения растворимости Cr в (Ti,Cr)C и исключения образования фаз карбидов хрома, в соответствии с литературными данными, необходимо повысить температуру горения. Повышение температуры достигалось 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. 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 М2, - пик основной фазы смещается влево и близок к фазе TiC. 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.

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 табл. 4). По данным РФА продуктов горения смесей М3, М4, М8, 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. Использование нихрома с содержанием хрома 40% (масс.) (смесь М4) привело к образованию фаз карбидов хрома и твердых растворов  $Cr_7Ni_3$ , что говорит об избытке Cr. Только 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.

Установлено, что при горении смесей Ti-Cr-C сначала по образцу проходит фронт горения, затем наблюдается послесвечение. Этот факт показывает, что в смеси Ti-Cr-C химические процессы с выделением тепла продолжаются и после прохождения фронта волны горения. Предложен двухстадийный механизм образования конечного продукта, объясняющий этот эффект.

Продукты синтеза исследованных гранулированных смесей с металлической связкой и без нее сохраняли структуру исходных смесей и имели вид хрупких спеков из гранул того же размера, что и исходная шихта. Гранулы после синтеза 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 поливинилбутираля, 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. Фотографии микроструктуры излома гранул после синтеза приведены на рисунке 8. 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 при синтезе композиционных порошков карбида титана с никелевой связкой (смотри главу 3, рисунок 2).

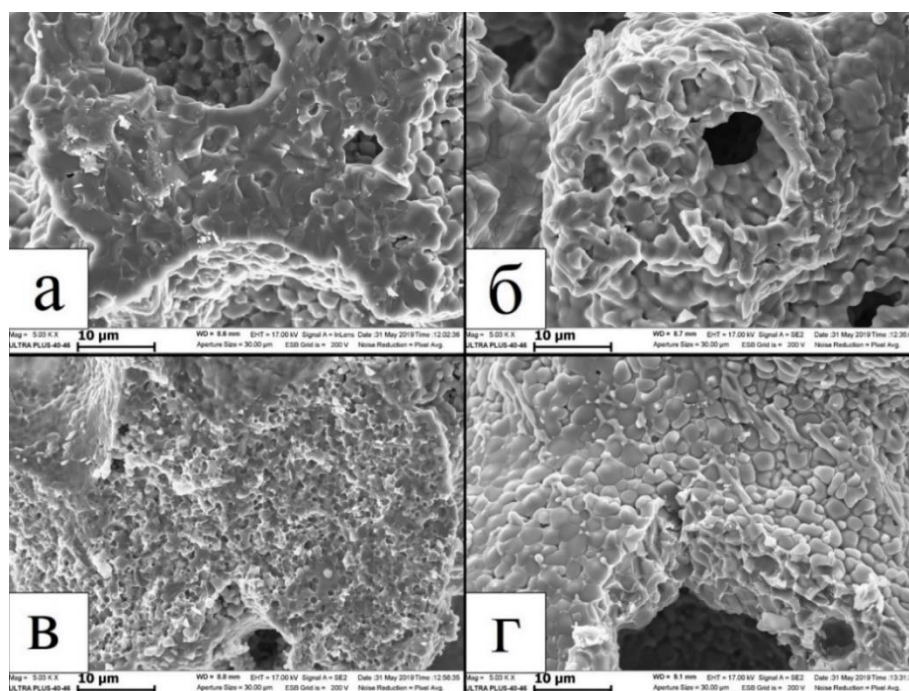


Рисунок 8 – Микроструктура гранул после синтеза:

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

Для анализа влияния количества ПВБ на закономерности горения были выбраны составы М1, М5, М7, результаты этих исследований представлены в главе 6.

**В шестой главе** исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутирала) в диапазоне  $x = 0-1,8\%$  (масс.) на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti-Cr-C разного состава, в том числе при добавлении никельсодержащей связки NiCr. Можно ожидать, что увеличение содержания ПВБ в смеси повысит пористость продуктов синтеза и, тем самым, упростит их размол до порошкообразного состояния. Однако, проведенные экспериментальные исследования показали, что увеличение содержания ПВБ не только влияет на размол продуктов синтеза, но и приводит для некоторых смесей к качественному изменению режима горения.

Смеси для исследования выбраны с учетом результатов по получению двойного карбида титана-хрома с металлической связкой, описанных в главе 5:  $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)+20\%$  NiCr (X20N80),  $70\%(Ti+C)/30\%(3Cr+2C)$ ,  $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$  (масс.), (титан ПТМ (50)). Ниже обозначения **1А**, **2А**, **3А** используются для смесей, гранулированных 4% спиртовым раствором ПВБ, а **1Б**, **2Б**, **3Б** – 10% раствором ПВБ (масс.), соответственно. Состав смесей, их адиабатические температуры горения  $T_{ad}$ , расчетные теплоемкости  $c_s$  и экспериментально определенные насыпные плотности  $\rho_s$  приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики использованных смесей

№	Состав, масс. %	$T_{ad}, K$	$c_s, Дж/(кг·K)$	$\rho_s, кг/м^3$
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  $x = \rho_b/\rho_s$  ( $\rho_b$  – масса ПВБ в единице объема,  $\rho_s$  – 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.

Таблица 6 – 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 в газовую магистраль),  $x$  – массовая доля ПВБ в смеси

№	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 смеси 3 (80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C)) (масс.) при увеличении содержания ПВБ до 1.8% (масс.) обнаружен экстремальный прирост скорости горения, что позволило предположить реализацию конвективного режима горения. Для подтверждения этого предположения сравним максимально возможную скорость горения по теории фильтрационного горения (ТФГ)  $U_f$  при спутном потоке газообразных ПР ПВБ с измеренной в экспериментах  $U$ . В соответствии с ТФГ, зависимость  $U_f$  от определяющих параметров можно записать следующим образом:

$$U_f = U_0 (1 + \rho_b c_g / (c_s \rho_s)) \quad (3)$$

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 (3) для оценки влияния количества ПВБ на скорость горения исследуемых смесей. Значения прироста скорости горения по экспериментальным данным ( $U - U_0$ ) и полученные из (3) ( $U_f - U_0$ ), для смесей **3А** и **3Б**, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Экспериментальные  $U - U_0$  и расчетные  $U_f - U_0$  по формуле (3) 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
<b>3А</b>	2,5	1,47
<b>3Б</b>	27,5	3,31

Как видно из данных, приведенных в таблице 7, увеличение скорости горения для смеси **3Б** невозможно описать в рамках ТФГ.

Для объяснения полученных результатов использована концепция конвективного механизма горения гранулированной смеси (смотри главу 4).

Как показывает анализ, аналогичный выполненному в главе 4, необходимые условия для реализации конвективного режима горения для смеси **3Б** выполнены: гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности и не разложившийся ПВБ попадает за фронт воспламенения. Схема процесса горения образца в конвективном режиме показана на рисунке 5, главы 4. 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.

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

$$h = a/U_0 \quad (4)$$

Из (4) видно, что возможность реализации горения в конвективном режиме следует в первую очередь оценить для самой быстрогорящей смеси, т.е. для смеси 3. Если считать, что гранулы имеют форму сферы радиусом  $r$ , то в линейном приближении доля объема гранулы, которую необходимо прогреть для воспламенения, равна  $3h/r$ .

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 нагревает до температуры воспламенения поток ПР ПВБ. Поскольку тепло горячих ПР ПВБ  $(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g$  тратится на прогрев поверхностного слоя гранул  $h^*$  от начальной температуры до температуры воспламенения  $(T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r$ , то в квазистационарной волне горения имеет место следующее балансное соотношение:

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

где  $T_g$  – температура горячего газа,  $T_0$  – начальная температура гранулированной смеси,  $T_{ig}$  – температура воспламенения,  $U$  – скорость фронта горения. При вычислении  $h^*$  в качестве температуры воспламенения принята температура  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода в титане  $T_{ig} = 1155$  К. Подставляя в выражение (5) параметры  $\rho_b/\rho_s$ ,  $c_s$  смесей из таблиц 5, 6, значения температур  $T_g = T_{ad}$ ,  $T_0 = 293$  К и принимая  $c_g \approx 2500$  Дж/(кг·К), получаем оценку  $h^*$ .

На рисунке 9 показаны результаты расчетов  $h^*$  по формуле (5) для гранулированной смеси 3 при разном содержании ПВБ и толщина слоя, которую необходимо прогреть для воспламенения гранулы  $h$ . Видно, что при  $x > 1,6\%$  (масс.) выполняются не только необходимые, но и достаточные условия для перехода горения в конвективный режим. Следовательно, расчеты находятся в качественном согласии с результатами экспериментальных исследований.

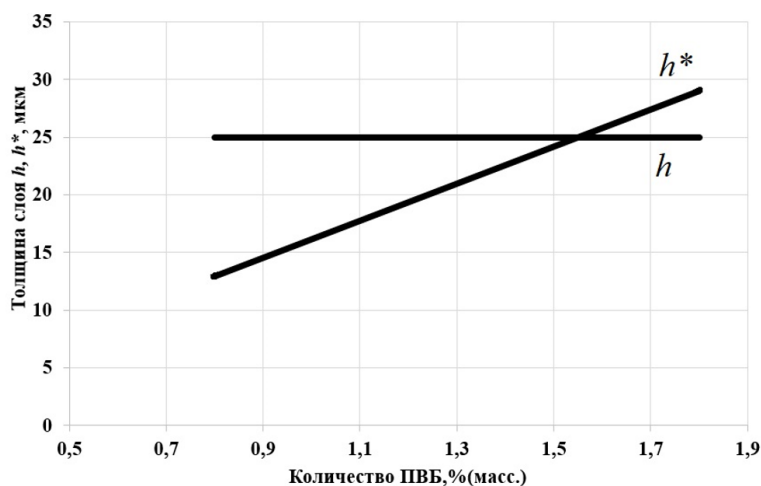


Рисунок 9 – Зависимость толщины слоя  $h$  и  $h^*$ , мкм, для смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) от содержания ПВБ в исходной смеси

В соответствии с задачами работы, были проведены исследования влияния количества ПВБ на размол полученных продуктов. Для этого продукты горения гранулированных смесей 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 в 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 10.



Рисунок 10 – Результаты размола продуктов синтеза смеси  
80% (Ti+C)/20% (3Cr+2C) + 20% NiCr (масс.)

Как видно из рисунка, наибольший выход фракции <250 мкм зафиксирован для смеси, содержащий ~ 2 % ПВБ (масс.), т.е. увеличение количества ПВБ приводит к облегчению размола полученных продуктов.

### 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 (Ti+C)-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 (Ti+C)-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 (Ti+C)-xNi.
6. Показано, что скорость горения вещества гранул для смесей (Ti+C)-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 (Ti+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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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;

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.

2. 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. DOI: 10.31857/S0044453721120189;

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;

3. Сеплярский, Б.С. Режимы горения гранулированной смеси Ti + C при различном содержании газифицирующей 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

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, and **N.I. Abzalov** // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2021. – Vol. 57. – No 3. – P. 334-342. DOI: 10.1134/S0010508221030084;

4. Сеплярский, Б.С. Влияние содержания поливинилбутирала 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. DOI:10.31857/S0207401X21030109;

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;

5. **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;

6. 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;

7. 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;

8. 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. DOI: 10.31857/S0002337X2008014X;

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;

9. 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. DOI: 10.3103/S1061386220040123;

10. 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;

11. 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** // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – No 2. – P. 126-127. DOI: 10.3103/s1061386220020090;

12. 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;

13. 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;

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**, M.I. Alymov // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No 11. – P. 1104-1110. DOI: 10.1134/S0020168519110116;

14. 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;