УДК 536.46

ПРИЧИНА УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ТІ + С ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ МЕДЬЮ

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

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

Впервые выполнено сравнительное исследование горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20% Cu с гранулами разного размера при варьировании размера частиц титана от 31 до 142 мкм. Обнаружено, что скорость горения порошковой смеси (Ti + C) + 20% Cu выше, чем смеси Ti + C, несмотря на более низкую температуру горения. Использование теории «безгазового» горения для определения кинетических параметров процесса по скорости горения порошковой смеси приводит к отрицательному значению кажущейся энергии активации, что показывает неприменимость традиционного подхода. Результаты объяснены в рамках конвективно-кондуктивной модели горения тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся при прогреве частиц компонентов перед фронтом горения. С использованием значений скорость горения гранулированных смесей с гранулами размером $0.6 \div 1.7$ мм рассчитана скорость горения вещества гранул, т. е. скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов. Отношение скоростей горения вещества внутри гранул и порошковой смеси.

Ключевые слова: СВС, механизм горения, порошковые смеси, гранулы, кинетика взаимодействия, примесное газовыделение, размеры частиц титана.

DOI 10.15372/FGV20230309

ВВЕДЕНИЕ

Широкому распространению материалов на основе меди в областях, требующих высокой износостойкости и температурной прочности, препятствуют ее мягкость и низкая прочность. Однако свойства, привлекательные для использования в энергетической промышленности и машиностроении (высокие электропроводность, теплопроводность и химическая стабильность), можно сохранить в композитных материалах, в которых металлическая матрица армируется керамическими частицами [1–3]. В качестве такого наполнителя используется карбид титана, который имеет высокий модуль упругости, высокую твердость и температуру плавления [4]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) дает возможность получить медьсодержащие материалы с карбидом титана за одну технологическую операцию [5, 6]. Показана возможность применения подобных материалов в процессе 3D-печати [7]. Для увеличения плотности материалов на основе Cu и TiC используются железо, кобальт, никель [8, 9].

Управление составом и физическими характеристиками продуктов синтеза, особенно при получении функционально-градиентных материалов, требует понимания механизма процесса и кинетики взаимодействия компонентов. Механизм синтеза в системе Ті—С—Си исследовался путем измерения времени воспламенения, температуры воспламенения и горения смеси и дальнейшего изучения состава продуктов на разных стадиях синтеза при изменении стехиометрии компонентов [10–12]. Что касается кинетики взаимодействия, классические способы ее исследования неприменимы в процессах СВС из-за высокой скорости нагрева и больших градиентов температуры в волне горения [4]. Обычно для определения кинетических параметров реакций в СВС используют экспериментальную зависимость скорости фронта горения смеси и от температуры горения Т_с при разбавлении смеси или повышении начальной температуры. В соответствии с уравнениями теории распространения волн горения в конденсированной среде [4, 13–15], эффективная энергия активации для реакции горения может быть получена из зависимости Аррениуса $\ln (u/T_c)$ от $1/T_c$.

[©] Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Васильев Д. С., 2023.

Значения энергии активации горения систем Ті + С, разбавленных металлами, заметно отличаются в разных работах [4, 13, 14]. По мнению авторов, это связано с игнорированием примесного газовыделения в процессе горения. Выделение примесных газов и увеличение размеров образцов вплоть до разрушения регистрировалось ранее в работах [16–21]. Авторы статьи [16] объясняли высокую пористость продуктов СВС их растрескиванием при десорбции газообразных примесей за фронтом волны горения. Используемая для получения кинетических параметров теория «безгазового» горения [4, 15] не учитывает влияния выделяющихся примесных газов. На ее основе невозможно даже качественно объяснить увеличение скорости горения смеси (Ti + C) + xNi(0 < Ni < 25 % (мас.)) при понижении температуры горения [13]. Закономерно возникает вопрос, являются ли результаты работы [13] уникальными и как изменится скорость горения порошковой смеси Ti + C при разбавлении медью.

Для выяснения степени влияния газифицирующихся примесей на скорость горения порошковых смесей авторы [22, 23] используют конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ). В рамках этой модели скорость горения определяется скоростью перемещения слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Для уменьшения влияния примесных газов на режим горения образцов применяется гранулирование исходной порошковой смеси [24, 25].

Ранее в концепции ККМГ были сформулированы и экспериментально проверены условия выделения примесных газов перед фронтом горения в порошковых смесях 5 Ti + 3 Si и Ti + C (графит) [26]. Показано, что использование гранул разных размеров дает возможность определить скорость горения вещества внутри гранул, где влияние примесного газовыделения нивелировано [27].

Цель настоящей работы — объяснить природу увеличения скорости фронта при уменьшении температуры горения, обнаруженного при разбавлении порошковых смесей Ti + C медью, и установить количественную меру для определения влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.



Рис. 1. Массовое распределение по размеру частиц порошков исходных металлических компонентов Си и Ті

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использованы порошки полидисперсного Ті (марки ПТМ, чистота 99 %), Сu (марки ПМС-1, чистота 99.5 %), сажи марки П-803 и 4%-й (мас.) раствор поливинилбутираля в этиловом спирте для приготовления гранул. На рис. 1 приведено массовое распределение P частиц исходных порошков металлических компонентов по размеру d.

Из исходного порошка титана были отсеяны фракции с размерами частиц $0 \div 63$ мкм, $63 \div 90, 90 \div 125, 125 \div 160$ мкм. В качестве характерного размера d частиц исходных компонентов принимались значения максимума функции распределения: Си — 40 мкм, Ti — 120 мкм, а для порошков титана узких фракций — среднее арифметическое верхней и нижней границ размеров фракции при ситовом рассеве, т. е. 31.5, 77, 107, 142 мкм. В экспериментах использовались гранулы размером D = $0.4 \div 0.8$ и $1.4 \div 2$ мм. При расчетах за размер гранул принимались значения D = 0.6 и 1.7 мм соответственно.

Стехиометрия исходных смесей была рассчитана в соответствии с реакциями

$$\mathrm{Ti} + \mathrm{C} \rightarrow \mathrm{TiC},$$

$$(Ti + C) + 20 \% Cu \rightarrow TiC + 20 \% Cu$$

Массовый состав исследованных смесей представлен в табл. 1.

На рис. 2 приведены фотографии внешнего вида и кадры горения порошковых и гранулированных смесей Ті + С и (Ті + С) +



Рис. 2. Внешний вид и кадры горения исходной порошковой и гранулированных смесей Ti + C и (Ti + C) + 20 % Cu (частицы титана Ti размером 0 \div 63 мкм)

Таблица 1

Состав смесей и расчетная (T_{ad}) и экспериментальная (T_c) температуры горения						
Смесь	Ті, %	С, %	Cu, %	$\mathop{\mathrm{K}}\limits^{T_{ad},}$	$\begin{array}{c} T_c, \\ \mathbf{K} \end{array}$	
Ti + C	80	20		3 300	2950 ± 50	
(Ti + C) +	64	16	20	2550	2550 ± 50	

20 % Ću

20 % Си. Экспериментальная установка и метод гранулирования смесей описаны в работе [26]. Распределение частиц компонентов смесей по размеру определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Процесс горения записывался цифровой видеокамерой SONY FDR АХ-700 (скорость съемки $100 \div 250$ кадр/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. В отдельных экспериментах измерялась температура горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи вольфрам-рениевой 5/20 термопары, для этого шихту помещали в бумажный стаканчик.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20 % Cu происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения (см. рис. 2). Значения скорости горения, используемые в статье, являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10 %.

На рис. 3 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей (Ti + C) + 20 % Cu (линия 1) и Ti + C (линия 2) в зависимости от размера частиц Ti. Как и в случае добавки никеля [13], добавка меди в порошковые смеси Ti + C привела к увеличению скорости их горения (u_p) для всех размеров частиц Ti, но максимально для смесей с фракцией титана 142 мкм: 10.5 мм/с против 5 мм/с. Термопарные измерения показали, что температура горения порошковой смеси Ti + C заметно выше, чем смеси (Ti + C) + 20 % Cu: 2950 ± 50 и 2550 ± 50 К соответственно (см. табл. 1). А по данным термодинамических расчетов, выполненных с исполь-



Рис. 3. Зависимость скорости горения порошковых смесей (Ti + C) + 20 % Cu (1) и Ti + C (2) от характерного размера частиц титана

зованием программного комплекса THERMO (http://www.ism.ac.ru/thermo/), конечные продукты должны содержать только карбид титана и медь, т. е. добавку меди можно рассматривать как инертную, что должно приводить к понижению температуры горения по сравнению со смесью Ті + С. Полученные результаты противоречат теоретическим зависимостям скорости горения от температуры горения для порошковых смесей: понижение температуры должно уменьшать скорость горения [15]. Их формальное применение при разбавлении порошковой смеси Ti + C инертной добавкой порошком Си приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии активации, чего, естественно, быть не может. Следовательно, полученные данные свидетельствуют о неприменимости в общем случае модели «безгазового» горения [15] для описания распространения фронта горения в порошковых смесях.

На рис. 4 приведена зависимость скорости горения гранулированных смесей (u) Ti + C и (Ti + C) + 20 % Cu от размеров частиц Ti. Скорости горения более крупных гранул каждой смеси выше, чем мелких. В отличие от порошковых смесей, скорости горения разбавленных и неразбавленных гранулированных смесей близки, за исключением смесей с титаном самой мелкой фракции. Для фракций порошка титана d = 31.5 мкм скорость горения неразбавленной смеси Ti + C выше, чем смеси (Ti + C) + 20 % Cu. Для гранулированных смесей экспериментальные данные описываются степенными зависимостями, в отличие от



Рис. 4. Зависимость скорости горения гранулированных смесей (Ti + C) + 20 % Cu (1, 3)и Ti + C (2, 4) от характерного размера частиц титана:

1, 2 — гранулы размером D=1.7мм, 3, 4 — $D=0.6~{\rm Mm}$

линейных зависимостей для порошковых смесей.

Для объяснения полученных результатов используем ККМГ [22, 23]. Согласно этой модели 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, выделить примесные газы перед фронтом горения и, в соответствии с ККМГ, затормозить распространение фронта горения. Предполагается, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, так как газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной порошковой смеси [17]. В рамках этого подхода уменьшением давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) можно объяснить увеличение скорости горения порошковой смеси даже при понижении температуры горения.

В порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [26]. Во-первых, характерный размер частиц *d* меньше ширины зоны прогре-

Таблица 2

Смесь	Me	<i>d</i> (Ме), мкм	u_p , MM/C	<i>L</i> , мкм	t_h (Me), мс	<i>t</i> , мс	Прогрев
Ti + C	Ti	31.5	12	83	0.031	7	+
		77	8	125	0.183	6	+
		107	7	143	0.361	20	+
		142	5	200	0.635	40	+
(Ti + C) + 20 % Cu	Ti	31.5	10 5	74	0.031	5	+
	Cu	40	13.5		0.027	5	+
	Ti	77	10 5	80	0.183	6	±
	Cu	40	12.5		0.027	5	+
	Ti	107	10	83	0.361	7	_
	Cu	40			0.027	7	+
	Ti	142	10.5	0 7	0.635	9	_
	Cu	40	10.5	95	0.027	9	+

Результаты расчета условий прогрева порошковой смеси (соотношения (1), (2)) с частицами металлов Me = Ti, Cu

ва $L = a_c/u_p$, где u_p — экспериментальная скорость горения гетерогенной порошковой смеси, a_c — температуропроводность смеси:

$$d < L. \tag{1}$$

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

$$t_h < t. \tag{2}$$

При вычислении значений L, t, t_h , приведенных в табл. 2, использованы экспериментальные данные по скорости горения порошковых смесей u_p и следующие значения температуропроводности: для порошковых смесей [28] — $a_c = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$, для компонентов порошков — $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}$ [29], $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{c}$ [30], $a(\text{Cu}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{c}$ [31].

Из табл. 2 видно, что для всех фракций dпорошка Ti в смеси Ti + C условия прогрева (1), (2) выполняются. Действительно, для всех смесей ширина зоны прогрева L больше размеров частиц титана, а время t более чем на порядок превышает время тепловой релаксации частиц титана t_h . Тем более они выполняются для частиц сажи из-за их малых размеров (1 ÷ 2 мкм). Таким образом, в порошковых смесях Ti + C выделение примесных газов из обоих компонентов происходит в зоне прогрева волны горения и, в соответствии с ККМГ, тормозит распространение фронта горения.

В порошковых смесях (Ti + C) + 20 % Cu для частиц сажи и меди условия (1), (2) выполняются, как и для смеси Ті + С. Газовыделение из частиц Си намного меньше, чем из частиц Ті и сажи, поэтому при разбавлении порошковой смеси Ti + C медью количество примесного газа, выделяющегося перед фронтом горения, уменьшается. Соответственно, уменьшается давление примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, что и привело к повышению скорости горения порошковых смесей состава (Ті + С) + 20 % Си по сравнению с Ті + С (см. рис. 3). Условие прогрева (2), как и для смеси Ti + C, выполняется для всех фракций Ті. Условие прогрева (1) выполняется для титана фракции d = 31.5 мкм (см. табл. 2), что приводит к выделению примесных газов и торможению фронта горения в этой порошковой смеси до 13.5 мм/с, поэтому разница со скоростью горения 12 мм/с соответствующей смеси Ti + C незначительна (см. рис. 3). Для титана фракции d = 77 мкм оценка дает значение L = 80 мкм, практически равное d. Однако эксперимент показывает, что скорость горения разбавленной смеси в 1.5 раза выше, чем в неразбавленной смеси. Поэтому, скорее всего, полного прогрева частиц титана с d = 77 мкм в смеси (Ti + C) + 20 % Cu не происходит.

Как и в работе [27], используя гранулы разных размеров, определим скорость сгорания вещества гранулы v_{com}, которую можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов, а также определим время передачи горения от гранулы к грануле t_{iq} . Действительно, процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов. Но условия для отвода примесных газов из зоны горения облегчены по сравнению с порошковой засыпкой, так как длина зоны фильтрации не превышает половину диаметра гранулы D.

Гранулы смесей Ті + С, (Ті + С) + 20 % Си сохраняли свои размеры в процессе горения и не спекались друг с другом, поэтому предполагаем, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом [26]. Тогда, следуя [27], предположим, что для смесей определенного состава скорость сгорания вещества гранул v_{com} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} одинаковы для гранул разных размеров. Проверим выполнение следующих необходимых условий для применения такого подхода к исследуемым смесям:

$$h < D, \tag{3}$$

где h — глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения,

$$h = (a_c t_{iq})^{1/2}, (4)$$

 a_c — температуропроводность вещества гранулы ($a_c=10^{-6}~{\rm m}^2/{\rm c}~[28]).$ Из физических соображений ясно, что

$$t_{ia} \leqslant t_b = D/u, \tag{5}$$

где t_b — время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем эти параметры: $t_{iq} = t_b$.

Для смеси Ti + C, используя экспериментальные скорости горения (см. рис. 4), по формулам (4), (5) получаем, что для гранул диаметром D = 0.6 мм при изменении размера частиц титана от 31.5 до 142 мкм глубина прогрева гранул $h = (a_c t_b)^{1/2}$ возрастает с 0.12 до 0.22 мм. Аналогичные расчеты для гранул размером D = 1.7 мм дают оценку 0.20 < h <0.37 мм. По значениям скорости горения гранулированных смесей (Ті + С) + 20 % Си (см. рис. 4), которые близки к скоростям горения гранул Ti + C, из формул (4), (5) при изменении размера частиц Ті от 31.5 до 142 мкм для гранул размером D = 0.6 мм получаем 0.12 < h < 0.2 мм, а для гранул с D = 1.7 мм расчет дает 0.2 < h < 0.36 мм (оценки сверху). Поскольку для рассматриваемых смесей $h \ll D$ для гранул всех размеров, их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконечного тела. Следовательно, время передачи горения между гранулами t_{ia} можно считать равным для гранул разных размеров. 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.

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

$$t_b = t_{com} + t_{iq}.\tag{6}$$

После подстановки t_b из (5) в формулу (6) и замены $t_{com} = D/v_{com}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси $u \, c \, v_{com}$ и t_{ia} :

$$u = \frac{v_{com}}{1 + v_{com} t_{ig}/D}.$$
(7)

При последовательной подстановке в (7) значений D и u для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую получаем значения v_{com} и t_{ia} .

Для смеси Ti + C с размером частиц титана d = 31.5 мкм решение уравнений, полученных из (7) при подстановке экспериментальных данных для смесей с D = 0.6 и 1.7 мм, дает $t_{ig} = 0.007$ с, $v_{com} = 90$ мм/с. Результаты расчета t_{ig} и v_{com} для обеих смесей для всех фракций титана по формуле (7) с использованием скоростей горения гранулированных смесей с D = 0.6 и 1.7 мкм (см. рис. 4) приведены в табл. 3.

Теперь можно сравнить скорости горения порошковых смесей и вещества внутри гранул

Результаты расчета					
параметров v_{com} , t_{ig} и о	отношения v_{com}/u_p				

Таблица З

Ti	Ti + C			(Ti + C) + 20 % Cu		
<i>d</i> , мкм	$v_{com},$ мм/с	$t_{ig},$ c	$rac{v_{com}}{u_p}$	$v_{com},$ MM/c	$t_{ig}, \\ \mathrm{c}$	$rac{v_{com}}{u_p}$
31.5	90	0.007	7.5	71	0.006	5.3
77	46	0.017	5.8	44.5	0.013	3.6
107	33	0.019	4.7	33	0.015	2.8
142	24	0.023	4.8	24.5	0.016	2.3

 $v_{com}, u_p, \text{MM/c}$



Рис. 5. Зависимость скорости горения вещества гранул (1, 2) и скорости горения порошковых смесей (3, 4) составов Ti + C (1, 4) и (Ti + C) + 20 % Cu (2, 3) от характерного размера частиц титана

смесей Ti + C и (Ti + C) + 20 % Cu для разных фракций порошка титана (рис. 5). Аппроксимация приведенных данных показывает, что нивелирование влияния примесных газов на скорость горения порошковой смеси качественно меняет характер зависимости скорости горения от размера частиц компонентов.

Мерой тормозящего влияния примесного газовыделения для порошковых смесей может служить отношение скорости горения вещества внутри гранулы к скорости горения порошковой смеси (см. табл. 3). Действительно, значения v_{com}/u_p для одинаковых фракций порошков титана уменьшаются при разбавлении порошковой смеси Ti + C, поскольку уменьшается содержание Ti и C — компонентов, ответственных за примесное газовыделение, в единице объема. Для смеси (Ti + C) + 20 % Cu отношение v_{com}/u_p снижается при несоблюдении



Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси (Ti + C) + 20 % Cu для фракций титана 31.5 (1), 77 (2), 107 (3) и 142 мкм (4)

условий прогрева, влияние примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, уменьшается. Из данных табл. 3 видно, что для смеси (Ti + C) + 20 % Cu с титаном фракций d = 107, 142 мкм, для которых не выполняется условие прогрева (1), отношение v_{com}/u_p примерно вдвое ниже, чем для смеси с титаном фракции d = 31.5 мкм. Следовательно, для таких порошковых смесей влияние примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, ниже, чем в неразбавленной смеси, что и увеличивает скорость фронта горения (см. рис. 3).

Из выражения (7) видно, что чем крупнее гранула, тем ближе скорость горения гранулированной шихты u к скорости горения вещества гранулы v_{com} . Поэтому в качестве приближенной оценки влияния примесных газов на скорость горения смеси Ti + C можно использовать отношение скоростей горения порошковых и гранулированных смесей.

Фазовый состав продуктов синтеза по данным рентгенофазового анализа идентичен для порошковых и гранулированных смесей, изготовленных с использованием титана одинаковых фракций. На рис. 6 приведены рентгенограммы продуктов горения порошковой смеси (Ti + C) + 20 % Cu с разными фракциями порошка Ti (от 31.5 до 142 мкм сверху вниз). Отметим, что при уменьшении размера частиц титана пропадает пик фазы интерметаллида Cu₄Ti и возрастает интенсивность пиков меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтвержден эффект увеличения скорости горения при разбавле-

нии порошковой смеси металлами на примере горения смесей Ti + C и (Ti + C) + 20 % Cu. Не только доказано сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения исследованных смесей, но и найден способ его количественной оценки без прямого измерения количества примесных газов, выделяемых в процессе горения. Применение конвективно-кондуктивной модели горения вместо кондуктивной дает возможность непротиворечиво объяснить повышение скорости горения при разбавлении порошковой смеси Ti + C медью.

Проведенные исследования позволяют сделать фундаментальный вывод о невозможности достоверного определения эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры и размера реагентов по двум причинам: 1) из-за сильного влияния примесного газовыделения на скорость горения; 2) вследствие неприменимости кондуктивной модели «безгазового» горения, связывающей скорость горения со скоростью химической реакции взаимодействия исходных реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Shon I.-J., Munir Z. A. Synthesis of TiC, TiC—Cu composites, and TiC—Cu functionally graded materials by electrothermal combustion // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — V. 81, N 12. — P. 3243–3248. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02762.x.
- Zhang X.-H., Han J.-C., He X.-D., Yan C., Wang B.-L., Xu Q. Ablation-resistance of combustion synthesized TiB₂—Cu cermet // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — V. 88, N 1. — P. 89–94. — DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00005.x.
- Liang Y. H., Wang H. Y., Yang Y. F., Wang Y. Y., Jiang Q. C. Evolution process of the synthesis of TiC in the Cu—Ti—C system // J. Alloys Compd. — 2008. — V. 452, N 2. — P. 298– 303. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.024.
- Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for Material Synthesis. — New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
- Rathod S., Modi O. P., Prasad B. K., Chrysanthou A., Vallauri D., Deshmukh V. P., Shah A. K. Cast in situ Cu—TiC composites: Synthesis by SHS route and characterization // Mater. Sci. Eng., A. — 2009. — V. 502, N 1-2. — P. 91–98. — DOI: 10.1016/j.msea.2008.10.002.

- Shi T., Guo L., Hao J., Chen C., Luo J., Guo Z. Microstructure and wear resistance of in-situ TiC surface composite coating on copper matrix synthesized by SHS and vacuumexpendable pattern casting // Surf. Coat. Technol. — 2017. — V. 324. — P. 288–297. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.080.
- Rambo C. R., Travitzky N., Zimmermann K., Greil P. Synthesis of TiC/Ti— Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon preforms fabricated by 3D-printing // Mater. Lett. — 2005. — V. 59, N 8-9. — P. 1028–1031. — DOI: 10.1016/ j.matlet.2004.11.051.
- Li L., Wong Y. S., Fuh J. Y. H., Lu L. EDM performance of TiC/copper-based sintered electrodes // Mater. Des. — 2001. — V. 22, N 8. — P. 669–678. — DOI: 10.1016/s0261-3069(01)00010-3.
- Liang Y., Zhao Q., Zhang Z., Li X., Ren L. Preparation and characterization of TiC particulate locally reinforced steel matrix composites from Cu—Ti—C system with various C particles // J. Asian Ceram. Soc. — 2014. — V. 2, N 3. — P. 281–288. — DOI: 10.1016/j.jascer.2014.06.001.
- 10. Xiao G., Duan F., Zhang G., Fan Q. Dissolution-precipitation mechanism of selfpropagating high-temperature synthesis of TiC—Cu cermets // J. Univ. Sci. Technol. Beijing. — 2007. — V. 14, N 6. — P. 568–572. — DOI: 10.1016/s1005-8850(07)60130-3.
- Liang Y., Han Z., Lin Z., Ren L. Study on the reaction behavior of self-propagating hightemperature synthesis of TiC ceramic in the Cu— Ti—C system // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2012. — V. 35. — P. 221–227. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.06.002.
- 12. Liang Y., Han Z., Li X., Zhang Z., Ren L. Study on the reaction mechanism of selfpropagating high-temperature synthesis of TiC in the Cu—Ti—C system // Mater. Chem. Phys. — 2012. — V. 137, N 1. — P. 200–206. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.09.007.
- Dunmead S. D., Readey D. W., Semler C. E., Hol J. B. Kinetics of combustion synthesis in the Ti—C and Ti—C—Ni systems // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — V. 72, N 12. — P. 2318–2324. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06083.x.
- Varma A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications // Adv. Chem. Eng. — 1998. — V. 24. — P. 79–226. — DOI: 10.1016/s0065-2377(08)60093-9.
- 15. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях

при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 202–212.

- 16. Камынина О. К., Рогачев А. С., Умаров Л. М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 5. С. 69–73.
- Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. Спектральнооптическое исследование механизма горения смесей титана с углеродом // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 2. — С. 186–188.
- Kachelmayer C. R., Varma A., Rogachev A. S., Sytchev A. E. Influence of reaction mixture porosity on the effective kinetics of combustion synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. — 1998. — V. 37, N 6. — P. 2246–2249. — DOI: 10.1021/ie9704915.
- Шербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 55–61.
- Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьяков Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 4. С. 55–64.
 Мукасьян А. С., Шугаев В. А., Кирья-
- Мукасьян А. С., Шугаев В. А., Кирьяков Н. В. Влияние газообразных флюидных фаз на горение металлов в азоте // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 1. С. 9–13.
- Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. 2004. Т. 396, № 5. С. 640–643.
- Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Alymov M. I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Springer Int. Publ. AG, 2017.
- Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A. Granulation as a tool for stabilization of SHS reactions // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2017. — V. 26, N 2. — P. 134–136. — DOI: 10.3103/S106138621702011X.

- 25. Amosov A. P., Makarenko A. G., Samboruk A. R., et al. Effect of batch pelletizing on a course of SHS reactions: An overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19, N 1. P. 70–77. DOI: 10.3103/S1061386210010127.
- 26. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Rubtsov N. M., Abzalov N. I. Macrokinetic analysis of the combustion patterns in the transition from powder to granulated mixtures by the example of 5 Ti + 3 Si and Ti + C compositions // Combust. Flame. 2022. V. 236. 111811. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111811.
- 27. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И. Влияние размеров гранул Ті + С на закономерности горения в потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 65–71. — DOI: 10.15372/FGV20210107.
- Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 1. С. 79–90.
- 29. Šlezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. Thermal diffusivity investigations of the Titanium Grade 1 in wide temperature range // AIP Conf. Proc. — 2019. — V. 2170, N 1. — 020019. — DOI: 10.1063/1.5132738.
- 30. Корольченко И. А., Казаков А. В., Кухтин А. С., Крылов В. Л. Экспериментальное определение температуропроводности материалов // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. — 2004. — Т. 13, № 4. — С. 36–38.
- Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1989.

Поступила в редакцию 29.06.2022. После доработки 25.07.2022. Принята к публикации 07.09.2022.