

УДК 536.46

## МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА

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

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

Впервые экспериментальные зависимости скорости горения порошковых и гранулированных смесей  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Cu}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  (с аморфным углеродом в виде сажи и кристаллическим углеродом в виде графита) от размера частиц титана обсуждаются с привлечением разных моделей распространения фронта горения в конденсированной среде. Теория безгазового горения (с учетом механизма капиллярного растекания и без него), микрогетерогенные модели не объясняют даже качественно различие зависимостей скорости горения от размера частиц титана для порошковых смесей титана с сажей и с графитом или увеличение скорости горения порошковых смесей  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  при разбавлении никелем и медью, сопровождающееся понижением температуры горения. Изменение структуры среды — гранулирование порошковых смесей — приводит к изменению скорости горения без изменения фазового состава продуктов синтеза. В рамках конвективно-кондуктивной модели горения все эти результаты объяснены единообразно тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения в порошковых смесях при выполнении условий прогрева частиц компонентов. Меру влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей можно оценить для каждого состава по разности скоростей горения гранулированных и порошковых образцов. Для всех исследованных составов гранулированных смесей, где влияние примесных газов на скорость горения нивелировано, аналитическая аппроксимация экспериментальной зависимости скорости горения от размеров частиц титана показала качественное согласие с зависимостью, которая следует из конвективно-кондуктивной модели горения.

**Ключевые слова:** CBC, модели горения, порошковые смеси, размер частиц титана, гранулы, примесное газовыделение.

DOI 10.15372/FGV2023.9308  
EDN GNAUVB

### ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) Ti-содержащие смеси были теми модельными объектами, на результатах исследования которых базировались теоретические модели. Однако до сих пор нет теории, которая могла бы с единных позиций объяснить полученные за эти годы зависимости скорости горения от определяющих параметров. Сложность построения теории горения гетерогенных конденсированных смесей связана с тем, что сравнение результатов экспериментов разных авторов затруднено разнообразием морфологии исходных порошковых материалов, варьированием способов приготовления образцов и условий проведения синтеза (фракционный состав исходных порошков, плотность и пористость образцов, со-

став и давление газа, наличие/отсутствие принудительной фильтрации).

Поэтому при построении модели горения существует проблема выбора определяющих параметров и основных механизмов, отвечающих за распространение фронта горения в реальной гетерогенной конденсированной смеси. Согласно классической теории безгазового горения [1–7], взаимодействие исходных реагентов происходит через растущий слой тугоплавкого продукта и определяется скоростью диффузии реагентов, а ширина зоны прогрева и зоны химической реакции намного больше размеров частиц. В микрогетерогенной модели горения выделяются ячейки характерного размера, определяемого размерами частиц взаимодействующих компонентов порошковой смеси, а в механоактивированных смесях — характерным размером полученных композитных частиц [8]. В этой модели распространение горения рассматривается как последова-

тельность тепловых взрывов в отдельных ячейках. По мнению авторов [8], обе модели (квазигомогенная и микрогетерогенная) дают качественно похожие закономерности горения, поэтому практически невозможно отличить механизм на основании сравнения с экспериментальными результатами. Модели [9, 10] описывают процесс горения с учетом капиллярного растекания внутри выделенной ячейки, распределение температуры по которой отсутствует. Поэтому капиллярное растекание не приводит к конвективному теплопереносу и не объясняет наблюдаемые скорости распространения фронта горения. Во всех перечисленных моделях не учитывается выделение в процессе горения адсорбированных и растворенных примесных газов.

Влияние примесных газов на скорость распространения фронта горения и фазовый состав конечных продуктов наблюдали во многих экспериментальных работах [11–18]. Для одного и того же химического состава смесей можно добиться воспроизводимости параметров горения после удаления примесных газов путем термовакуумной обработки исходных смесей. Но этот процесс представляет собой дополнительную технологическую операцию и является довольно энергоемким [19, 20].

Другой способ нивелирования влияния примесного газовыделения (ПГ) заключается в гранулировании порошковой смеси [21, 22]. Такое изменение структуры среды должно обеспечить беспрепятственный отвод примесных газов из зоны горения, а соотношение скоростей горения порошковых и гранулированных смесей одного состава может служить мерой влияния ПГ на скорость горения порошковой смеси [23–26].

Одним из главных параметров, влияющих на режим горения и микроструктуру продуктов синтеза, является дисперсность порошков исходных смесей. Зависимость скорости горения порошковых смесей от размера частиц титана изучали, например, в работах [11, 27–31]. Отметим, что экспериментальные зависимости скорости горения от размера частиц титана в большинстве случаев не соответствуют выводам теории безгазового горения [8, 28–33].

С позиций конвективно-кондуктивной модели горения [34, 35] зависимости скорости горения от размера частиц компонентов порошковых и гранулированных смесей Ti с кристаллическими компонентами C<sup>cr</sup> (графит) и

Si объяснены в работе [23] влиянием ПГ. В рамках этой модели удалось также объяснить особенности изменения скорости горения при взаимодействии титана с углеродом разной аллотропной модификации [24] и разнонаправленное изменение скорости горения смесей титана с сажей при их разбавлении до составов Ti + C<sup>am</sup> + 20 % Me (Me = Ti, Ni, Cu) в порошковых и гранулированных смесях [25, 26] при варьировании размера частиц титана.

Цели настоящей работы:

1) продемонстрировать возможность единого объяснения экспериментальных зависимостей скорости горения Ti-содержащих порошковых и гранулированных смесей от размера частиц исходных компонентов, используя конвективно-кондуктивную модель горения;

2) продемонстрировать, что, в отличие от порошковых СВС-смесей, экспериментальные значения скорости горения гранулированных смесей разного состава при изменении размера частиц титана описываются едиными зависимостями вида  $d^{-n}$ ;

3) показать, что обнаруженное ранее в порошковой смеси (Ti + C<sup>am</sup>) + xNi увеличение скорости горения при разбавлении никелем, которое приводит к отрицательному значению температурного коэффициента скорости горения, не является случайностью и связано с влиянием примесного газовыделения на скорость горения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1).

Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемая смесь (6) засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр 19 мм, высота 90 мм, толщина стенок 2 мм), на подложку из минеральной ваты (основа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (7). Сигналы от датчиков (2, 3) и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа (4), через аналого-цифровой преобразователь в режиме реального времени поступали в компьютер (9). Тепловой импульс от вольфрамовой спирали (5) запускал процесс горения с верхнего торца образца. Процесс горения записывался на цифровую видеокамеру (8) Sony FDR AX-700 (скорость съемки 100 ÷ 250 кадр/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горе-

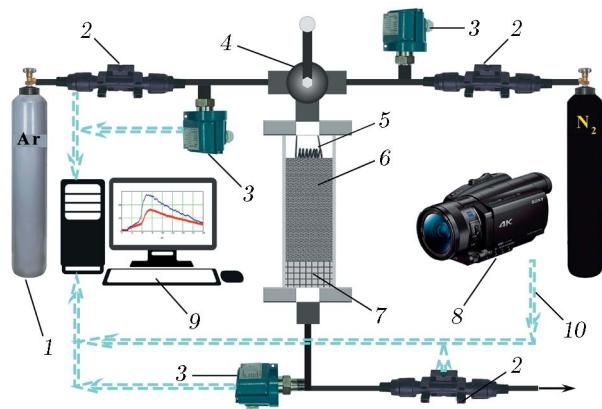


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с аргоном, 2 — датчики расхода газа, 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, 10 — каналы передачи информации

ния 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  $40 \pm 5$  мм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. В отдельных экспериментах проводилось измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20, для этого шихту помещали в бумажный стаканчик того же диаметра, что и у кварцевой трубы.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C. Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического Cu  $K\alpha$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20 \div 80^\circ$  с шагом съемки  $0.02^\circ$ . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура порошков титана исследовалась методом SEM на микроскопе Ultra Plus фирмы «Carl Zeiss».

Поскольку основные экспериментальные закономерности безгазового горения, положенные в основу квазигомогенных моделей, были выявлены на системах Ti + C и Ni + Al, для доказательства возможности единобраз-

ного описания результатов экспериментов с помощью конвективно-кондуктивной модели горения, авторы использовали в настоящей работе Ti-содержащие смеси. Исходные смеси состояли из порошков российского промышленного производства: Ti (< 169 мкм) марки ПТМ чистотой 99 %, Ni марки ПНК УТ-1 чистотой 99.9 %, Cu марки ПМС-1 чистотой 99.5 %, полупроводниковый Si чистотой 99.99 %, графит C<sup>cr</sup> марки Aldrich чистотой 99 %, сажа C<sup>am</sup> марки П-803, а также 4%-й спиртовой раствор поливинилбутираля для приготовления гранул. Верхние индексы *cr* и *am* использованы для обозначения углерода кристаллической (графит) и аморфной (сажа) модификаций. В смесях, содержащих графит и кремний, использованы фракции титана с размерами частиц  $d(\text{Ti}) < 40$  мкм,  $40 \div 80$ ,  $90 \div 125$  и  $125 \div 200$  мкм. В смесях, содержащих сажу, использованы фракции титана с размерами частиц  $d(\text{Ti}) < 63$  мкм,  $63 \div 90$ ,  $90 \div 125$  и  $125 \div 160$  мкм.

На рис. 2 показано распределение частиц исходных компонентов по размерам относительно общей массы исследуемого порошка. При расчетах необходимых и достаточных условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей (за исключением порошка Ti) в качестве характерных размеров использованы их значения в точке максимума функции распределения:  $d(\text{Ni}) = 15$  мкм,  $d(\text{Cu}) = 40$  мкм,  $d(\text{Si}) = 2$  мкм,  $d(\text{C}^{cr}) = 5$  мкм. Для порошка Ti характерные размеры принимались как среднее арифметическое верхней и нижней границ фракции.

Гранулирование составов проводилось

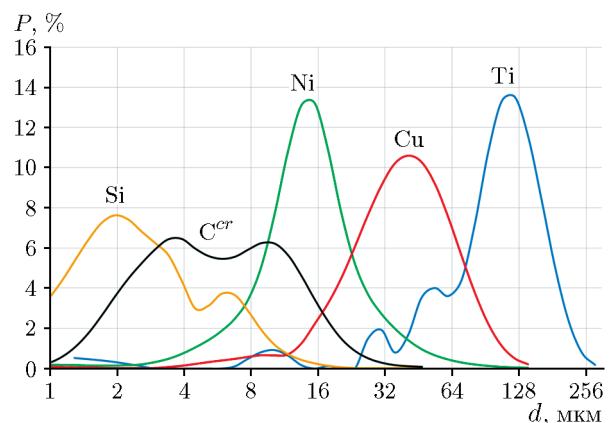


Рис. 2. Распределение по размеру частиц исходных компонентов



Рис. 3. Схема процесса получения гранулированной смеси из исходных порошковых компонентов

следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь перемешивалась в течение 4 ч в гравитационном смесителе. Затем к полученной смеси добавляли 4%-й (мас.) раствор поливинилбутираля в этиловом спирте до образования пастообразной массы, которая после смешения протиралась через сито. Полученные частицы окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности для придания им сферической формы, затем высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. Массовое содержание поливинилбутираля в гранулированной смеси не превышало 1 %. Ниже сравнение скоростей горения проводится для гранул фракции 0.8  $\div$  1.2 мм, средний размер 1 мм. Рис. 3 иллюстрирует процесс изготовления гранул, использованных в экспериментах.

В табл. 1 приведены массовый состав исследованных смесей и экспериментальная ( $T$ ) и расчетная ( $T_{ad}$ ) температуры горения порошковых смесей (с исходным полидисперсным титаном). Следует отметить, что эксперименты

со смесями  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Cu}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$  показали, что максимальная температура горения не зависит от размера фракции использованного титана, что находится в согласии с теоретическими представлениями о стационарных процессах горения.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Измерение температуры горения проводилось на порошковых смесях термопарным методом. Для этого шихту засыпали в бумажный стаканчик с такими же размерами, как и у кварцевых трубок в остальных экспериментах. Термопары ВР 5/20 из проволоки диаметром 0.2 мм помещались в центр образца на расстоянии 15 мм друг от друга. Приведенные значения максимальной температуры горения являются средними арифметическими 3–4 измерений с округлением до 50 К.

### СКОРОСТЬ ФРОНТА ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В ДВУХ МОДЕЛЯХ ГОРЕНИЯ

С математической точки зрения процессы горения гетерогенных конденсированных систем описываются уравнениями тепло- и массопереноса с входящими в них источниками тепла, мощность которых нелинейно зависит от температуры. Решение такой задачи в аналитическом виде для определения пространственно-временного распределения температуры, концентрации исходных реагентов и конечных продуктов возможно лишь для упрощенных физических моделей процесса горения [1].

Рассмотрим подробнее наиболее часто используемую теорию распространения волн горения в конденсированной среде с конденсированными продуктами реакции [1, 3, 33],

Таблица 1

Состав смесей, расчетная и экспериментальная температуры горения

Смесь	Ti, %	C, %	Ni, %	Cu, %	Si, %	$T_{ad}$ , K	$T$ , K
$\text{Ti} + \text{C}^{am}$	80	20	—	—	—	3 300	2 950
$\text{Ti} + \text{C}^{cr}$	80	20	—	—	—	3 300	3 100
$(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Ni}$	64	16	20	—	—	3 050	2 400
$(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Cu}$	64	16	—	20	—	2 550	2 550
$5\text{Ti} + 3\text{Si}$	74	—	—	—	26	2 400	2 350

в которой в явном виде получена зависимость скорости горения от температуры горения и размера частиц исходных компонентов. В этой модели взаимодействие исходных реагентов определяется скоростью диффузии через образующийся слой тугоплавкого продукта. В предположении кондуктивной теплопередачи и узкой зоны реакции выражение для скорости горения при гетерогенном взаимодействии исходных реагентов имеет вид

$$u_p^2 = \sigma_n a_m \frac{c R T_b^2}{E Q} k_{0\text{het}} \exp\left(-\frac{E}{R T_b}\right) \frac{1}{d^{(n+1)}}. \quad (1)$$

Здесь  $u_p$  — скорость горения порошковой смеси,  $a_m$  — температуропроводность смеси;  $\sigma_n = (n+1)(n+2)$ ,  $n$  — порядок реакции;  $c$  — теплопроводность порошковой смеси;  $E$  и  $k_{0\text{het}}$  — энергия активации и предэкспоненциальный множитель гетерогенной реакции, отнесенный к единице объема пористой среды;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $Q$  — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы смеси;  $T_b = T + Q/c$  — температура горения;  $T_0$  — начальная температура. Отметим, что в выражении (1) величина  $d$  — толщина слоя продукта, сквозь который диффундируют компоненты смеси. Принято считать, что  $d$  коррелирует с дисперсностью исходных порошков, например, с размером наиболее крупных частиц, если порошки компонентов не плавятся, или с размером мелких частиц неплавящегося компонента при наличии расплава. Из уравнения (1) следуют экспоненциальный рост скорости распространения фронта горения при увеличении температуры горения  $T_b$  и возможность определения кажущейся (эффективной) энергии активации реакции горения из зависимости  $\ln(u_p/T_b)$  от  $1/T_b$ .

Описанная модель не учитывает процесс выделения адсорбированных и растворенных примесных газов из частиц исходных компонентов во время горения, так как их обычное содержание в исходных реагентах не превышает 1 % (мас.). Поэтому считалось, что их влиянием на главный параметр процесса — температуру горения  $T_b$ , а соответственно, и на скорость горения, можно пренебречь.

Способ учета влияния примесных газов на скорость горения предложен в конвективно-кондуктивной модели горения [34, 35]. В рамках этой модели скорость движения слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем

расплава есть видимая скорость фронта горения. Для объяснения закономерностей горения порошковых образцов в отсутствие фильтрации газа через боковые стенки, как в экспериментальной установке (см. рис. 1), выражение для скорости движения слоя расплава (скорости фронта горения) взято в виде

$$u_p = k \Delta p / \Delta = k / \Delta (B \sigma / r - (p_f - p_b)). \quad (2)$$

Здесь  $u_p$  — скорость перемещения слоя расплава, она же видимая скорость фронта горения в порошковой шихте;  $\Delta p$  — перепад давления за и перед слоем расплава;  $k$  — коэффициент фильтрации расплава;  $\Delta$  — толщина слоя расплава, можно предположить, что она коррелирует с характерным размером плавящихся частиц реакционной смеси  $d$ ;  $B \sigma / r$  — капиллярное давление, вызванное силами поверхностного натяжения,  $B$  — множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости среды и краевого угла смачивания мелкодисперсного компонента раствором титана,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения расплава,  $r$  — диаметр пор, который принято считать равным характерному размеру мелкодисперсного тугоплавкого компонента;  $(p_f - p_b)$  — разность давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Если  $p_f > p_b$ , то газ мешает проникновению расплава и замедляет скорость горения. При  $p_f < p_b$  давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и увеличивает скорость горения. В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения, чтобы выяснить, выделяются ли примесные газы перед слоем расплава, необходимо сравнить ширину зоны кондуктивного прогрева в волне горения с размерами частиц исходных реагентов. Поэтому теория носит название конвективно-кондуктивной. Когда перепад давлений примесных газов перед и за слоем расплава  $p_f - p_b$  больше капиллярного давления  $B \sigma / r$ , конвективный режим горения невозможен. Как видно из выражения (2), если примесное газовыделение в смеси отсутствует, то скорость фронта горения зависит только от скорости течения расплава под действием капиллярного давления, т. е. реализуется чисто конвективный режим, не зависящий от кондуктивной теплопередачи.

Рассмотрим, могут ли описанные модели горения объяснить экспериментальные зависимости скорости горения от размеров частиц ти-

тана и их изменение при переходе от порошковых к гранулированным шихтам для смесей с кристаллическими неметаллическими компонентами  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  и  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  и для смесей  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ , разбавленных никелем и медью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Видеосъемка показала, что горение всех исследованных порошковых и гранулированных смесей проходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения. На рис. 4, 5 приведены для примера фотографии внешнего вида и горения исходной порошковой смеси и гранулированных смесей с характерным размером гранул  $D = 1$  мм для смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  (рис. 4) и  $D = 0.6$  и  $1.7$  мм для смеси  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$  (рис. 5). Горение смесей других составов выглядит подобным же образом. Значения скорости горения, используемые в статье, осреднены по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10 %.

## СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ

На рис. 6 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей

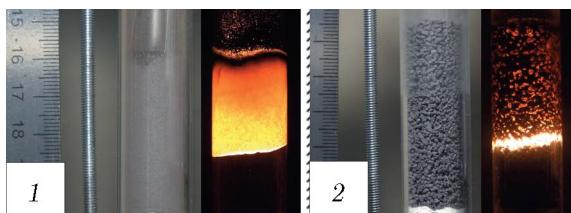


Рис. 4. Внешний вид и кадры горения исходной порошковой (1) и гранулированной с размером гранул 1 мм (2) смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  ( $d(\text{Ti}) = 0 \div 63$  мкм)

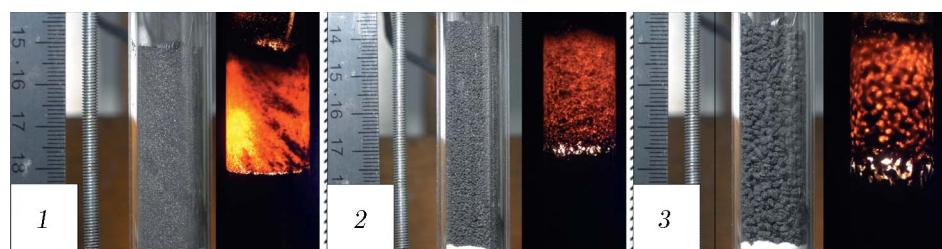


Рис. 5. Внешний вид и кадры горения исходной порошковой (1) и гранулированных с размером гранул 0.6 мм (2) и 1.7 мм (3) смесей состава  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$  ( $d(\text{Ti}) = 0 \div 63$  мкм)

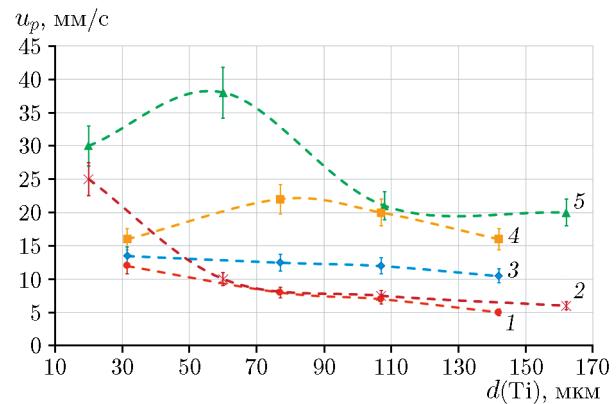


Рис. 6. Зависимость скорости горения порошковых смесей от характерного размера частиц титана:  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  (1),  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  (2),  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Cu}$  (3),  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$  (4),  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  (5)

$5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Ni}$  и  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{Cu}$  в зависимости от характерного размера частиц титана.

Смеси  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  и  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  (кривые 2 и 5 на рис. 6) содержат порошки кристаллических компонентов — графита и кремния. В состав остальных смесей входит аморфная сажа, которая вследствие большой удельной поверхности адсорбирует большое количество примесных газов, которые выделяются в процессе синтеза [15]. На рис. 6 видно, что все зависимости скорости горения порошковых смесей от размера частиц титана ведут себя по-разному, в том числе внутри групп с кристаллическим (кривые 2, 5) или аморфным (кривые 1, 3, 4) компонентом. Отметим, что скорость горения неразбавленной смеси  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  (кривая 1) оказалась ниже, чем разбавленных инертными для данной смеси никелем и медью (кривые 3, 4) [25, 26], несмотря на более высокую температуру

Таблица 2  
Исходные данные и результаты расчета условий прогрева частиц титана

Смесь	$d$ (Ti), мкм	$u_p$ , мм/с	$t_h$ , мс	$L$ , мкм	$t$ , мс	Прогрев
Ti + C <sup>am</sup>	31.5	12	0.031	83	7	+
	77	8	0.183	125	6	+
	107	7	0.361	143	20	+
	142	5	0.635	200	40	+
(Ti + C <sup>am</sup> ) + 20 % Ni	31.5	16	0.031	62.5	4	+
	77	22	0.183	45	2	—
	107	20	0.361	50	2.5	—
	142	16	0.635	63	4	—
(Ti + C <sup>am</sup> ) + 20 % Cu	31.5	13.5	0.031	74	5	+
	77	12.5	0.183	80	6	±
	107	12	0.361	83	7	—
	142	10.5	0.635	95	9	—
Ti + C <sup>cr</sup>	20	25	0.013	40	1.6	+
	60	10	0.113	100	10	+
	107	7.5	0.361	133	18	+
	162	6	0.820	167	28	+
5Ti + 3Si	20	30	0.013	33	1.1	+
	60	38	0.113	28	0.7	—
	107	21	0.361	46	2.3	—
	162	20	0.820	50	2.5	—

ее горения (табл. 2). Полученные результаты противоречат теоретическим зависимостям скорости от температуры горения для порошковых смесей (1): понижение температуры горения должно приводить к уменьшению скорости горения. Зависимости скорости горения от размеров частиц, представленные кривыми 2, 4, 5 на рис. 6, не были монотонными, а для монотонных зависимостей 1, 3 не наблюдалась зависимость  $\sim d^{-(n+1)}$ , как следует из выражения (1).

Хотя обсуждение проблем расчета кинетических параметров процесса горения находится за пределами настоящей работы, важно отметить, что формальное применение выражения (1) при разбавлении порошковой смеси Ti + C инертной добавкой (порошком Ni или Cu) для оценки энергии активации по графику зависимости  $\ln(u_p/T_b)$  от  $1/T_b$  приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии акти-

вации, чего, естественно, быть не может. Следовательно, полученные данные ставят под сомнение саму возможность определения таким способом эффективной энергии активации реакции горения порошковых смесей, как это делалось в работах [1, 4, 5, 13, 33].

В свою очередь, конвективно-кондуктивная модель горения позволяет объяснить влиянием примесного газовыделения поведение кривых на рис. 6 с единных позиций. Из выражения (2) видно, что в порошковой смеси увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Из экспериментов известно, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, так как (а) газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной порошковой смеси [13], (б) в использо-

ванной установке (см. рис. 1) свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе и в газовой магистрали обеспечивает свободную эвакуацию примесных газов из продуктов горения. Поэтому достаточно определить, успевают ли частицы исходных компонентов прогреться и выделить примесные газы перед фронтом горения.

В порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [23]. Во-первых, характерный размер частиц  $d$  меньше ширины зоны прогрева  $L = a_m/u_p$ , где  $u_p$  — экспериментальная скорость горения гетерогенной порошковой смеси,  $a_m$  — ее температуропроводность:

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

Во-вторых, время тепловой релаксации частицы  $t_h = d^2/4a$  (здесь  $a$  — температуропроводность вещества частицы) меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева  $t = L/u_p = a_m/u_p^2$  [1]:

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

Для проверки условий прогрева (3), (4) при вычислении  $L$ ,  $t$ ,  $t_h$  использованы следующие значения теплофизических характеристик компонентов:  $a_m = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [36],  $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [37],  $a(\text{Ni}) = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $a(\text{Cu}) = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  [38],  $a(\text{C}^{cr}) = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  [39],  $a(\text{C}^{am}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [40],  $a(\text{Si}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [41], а также экспериментальные данные по скорости горения порошковых смесей  $u_p$ .

В работе [36] показано, что температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых смесей изменяется незначительно. Поэтому для целей оценки значение  $a_m$  принималось одинаковым. Результаты расчетов для частиц титана с характерным размером  $d(\text{Ti})$  представлены в табл. 2. Знак (+) в графе «Прогрев» означает, что условия (3), (4) выполнены, знак (–) указывает, что хотя бы одно условие прогрева не выполняется.

В описанных экспериментах для кремния, сажи, графита условие прогрева (3) всегда выполняется. Действительно, размер частиц кремния 2 мкм, сажи — 1 ÷ 2 мкм, графита — 5 мкм, что намного меньше ширины зоны прогрева  $L$  (табл. 2) для всех смесей. То же самое относится к прогреву частиц порошков металлических компонентов:  $d(\text{Ni}) = 15$  мкм,

$d(\text{Cu}) = 40$  мкм. Оценка времени тепловой релаксации частиц  $t_h$  дает для сажи и кремния значение 0.005 мс, для графита 0.031 мс, для кремния 0.005 мс, для никеля 0.004 мс и для меди 0.004 мс. Сравнение полученных значений с временем  $t$  пребывания частиц в зоне прогрева из табл. 2 показывает, что условие (4) для них также выполняется. Выделение примесных газов из частиц Ni и Cu пренебрежимо мало по сравнению с частицами Ti и сажи [22], это относится также и к частицам кристаллического кремния [15].

Рассмотрим зависимости скоростей горения порошковых смесей от размеров частиц Ti с позиций конвективно-кондуктивной модели горения. Условие прогрева  $t > t_h$  (4) выполняется для всех фракций титана (см. табл. 2) во всех смесях. Проанализируем выполнение условия  $L > d(\text{Ti})$  (3) последовательно для смесей  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Ni}$  и  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Cu}$ , затем  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  и  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$ .

При разбавлении смеси  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  никелем и медью массовая доля титана и сажи (определенная величину ПГ) в единице объема смеси уменьшается со 100 до 80 % (см. табл. 1). Соответственно, для разбавленных смесей уменьшается количество примесных газов перед слоем расплава, препятствующих проникновению расплава в исходную шихту. Это привело к общему повышению скорости горения смесей  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Cu}$  (см. рис. 6, кривая 3) и  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Ni}$  (кривая 4) по сравнению с неразбавленной смесью  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  (кривая 1). В смеси  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Ni}$  условия прогрева (3), (4) выполняются для фракции  $d(\text{Ti}) = 31.5$  мкм, что обеспечило торможение фронта горения по сравнению с более крупными фракциями. Поэтому на кривой 4 (см. рис. 6) появился заметный максимум при  $d(\text{Ti}) = 77$  мкм. Для смеси  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20\% \text{ Cu}$  расчеты показывают, что условия (3), (4) выполняются для фракции  $d(\text{Ti}) = 31.5$  мкм. Поэтому для этой фракции частиц титана скорость горения смеси, разбавленной медью, незначительно превышала скорость горения неразбавленной смеси (кривые 3 и 1 на рис. 6).

При горении смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  отсутствует выделение примесных газов из частиц Si перед фронтом. В соответствии с выражением (2) это привело к такому повышению скорости горения смесей с титаном всех фракций, что она оказалась выше, чем скорость горения всех смесей

на основе титана с углеродом, несмотря на более низкую температуру горения (см. табл. 1). Условия прогрева частиц титана (3), (4), определяющие возможность ПГ перед фронтом, выполнено только для фракции  $d(\text{Ti}) = 20 \text{ мкм}$  (см. табл. 2), и именно этим объясняется наличие максимума на зависимости скорости горения смеси с кремнием от размера частиц Ti (кривая 5 на рис. 6).

В смесях  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  и  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$  с близкими температурами горения условия прогрева перед фронтом горения выполняются для всех фракций титана. Эти смеси горят с близкими скоростями при  $d(\text{Ti}) > 60 \text{ мкм}$ , но при уменьшении размера частиц титана скорость горения смеси с графитом сильно возрастает. Для объяснения такого поведения необходим сравнительный анализ скоростей горения порошковых и гранулированных смесей, в которых влияние ПГ нивелировано.

## ГРАНУЛИРОВАННЫЕ СМЕСИ

В отличие от порошковой смеси, гранулированная состоит из физически выделенных ячеек (гранул), содержащих перемешанные реагенты, а также из порового пространства между ними, занятого газом. Именно из-за дискретности гранулированных смесей и разности размеров гранул и зерен образующегося продукта силы поверхностного натяжения препятствуют вытеканию расплава за пределы отдельных гранул. Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты, представляют собой гранулы того же размера, которые практически не спекаются друг с другом [22–26] (рис. 7). Поэтому высокая газопроницаемость гранулированной шихты почти не меняется в процессе горения, что облегчает отвод газов из образца.



Рис. 7. Фотографии гранулированной смеси состава  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Cu}$  до (1) и после (2) синтеза ( $d(\text{Ti}) = 0 \div 63 \text{ мкм}$ )

На рис. 7 в качестве примера приведены фотографии гранулированной смеси состава  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Cu}$  до и после синтеза.

Скорость горения гранулированных смесей определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле, которая зависит от площади контактов между гранулами и эффективности теплопередачи между ними. Условия для отвода газов из зоны горения внутри гранулы существенно облегчены по сравнению с порошком, так как длина зоны фильтрации примесных газов не превышает половину характерного размера гранул, который составляет всего 1 мм, что нивелирует влияние ПГ на горение смеси внутри отдельных гранул [22], а значит, и всего образца. Если в зоне прогрева порошковой смеси ПГ отсутствует, гранулирование приведет к снижению скорости горения образца, что связано с наличием стадии передачи горения от гранулы к грануле. Для составов, которые выделяют примесные газы в зоне прогрева, гранулирование, напротив, должно увеличить скорость горения по сравнению с порошковой смесью.

Прежде чем перейти к анализу изменения скорости горения составов  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Cu}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Ni}$ ,  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  и  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  при переходе от порошковых к гранулированным смесям, следует отметить, что для всех исследованных смесей фазовый состав продуктов синтеза не зависит от структуры смеси [23–26], т. е. изменение скорости горения при переходе от порошковых к гранулированным смесям не обусловлено изменением фазового состава продуктов горения.

На рис. 8 приведены скорости горения  $u_{gr}$  гранулированных смесей (характерный размер гранул 1 мм)  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Ni}$  и  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Cu}$  в зависимости от размера частиц титана. Данные для смесей  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ,  $\text{Ti} + \text{C}^{cr}$  взяты из работы [23]. Для смесей  $\text{Ti} + \text{C}^{am}$ ,  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Ni}$  и  $(\text{Ti} + \text{C}^{am}) + 20 \% \text{ Cu}$  с размером гранул 1 мм скорости горения рассчитаны с использованием результатов работ [25, 26] для гранул размером 0.6 и 1.7 мм. Ранее в работе [42] было показано, что экспериментальные значения скорости горения гранулированных смесей с размером гранул 1 мм с хорошей точностью совпадают с полусуммой скоростей горения гранулированных смесей с гранулами 0.6 и 1.7 мм.

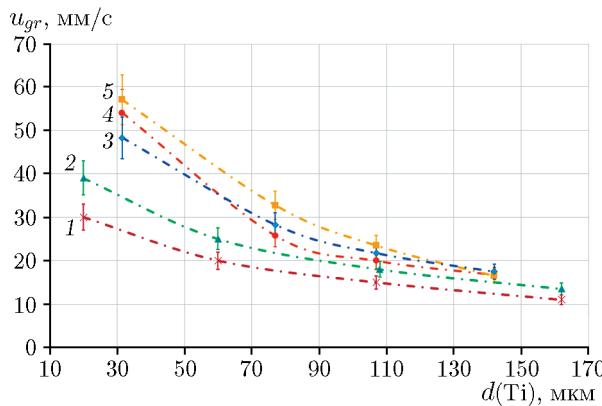


Рис. 8. Зависимость скорости горения гранулированных смесей  $Ti + C^{cr}$  (1),  $5Ti + 3Si$  (2),  $(Ti + C^{am}) + 20\% Cu$  (3),  $Ti + C^{am}$  (4),  $(Ti + C^{am}) + 20\% Ni$  (5) с гранулами размером 1 мм от размера частиц титана

В отличие от порошковых смесей, зависимости скорости горения всех гранулированных смесей аппроксимируются монотонно спадающими степенными выражениями. Для смесей с кристаллическими неметаллическими компонентами  $u_{gr} \sim d^{-0.47}$  для  $Ti + C^{cr}$  и  $u_{gr} \sim d^{-0.50}$  для  $5Ti + 3Si$ , а для смесей на основе  $Ti + C^{am}$  — выражениями  $u_{gr} \sim d^{-0.8}$  для  $Ti + C^{am}$  и  $(Ti + C^{am}) + 20\% Ni$ ,  $u_{gr} \sim d^{-0.7}$  для  $(Ti + C^{am}) + 20\% Cu$ .

На рис. 8 выделяются две группы линий: для гранулированных смесей титана с кристаллическими неметаллическими компонентами и для смеси титана с сажей, не разбавленной и разбавленной порошками Ni и Cu. В целом экспериментальные данные показывают, что скорость горения гранулированных смесей выше в случае более мелких частиц титана. Отметим, что в работе [19] термовакуумная обработка образцов из прессованных смесей  $Ti + C^{am}$ ,  $Ti + 2B^{am}$  привела к качественному изменению зависимости скорости горения от размера частиц компонентов, а также к увеличению скорости горения во всем диапазоне размеров частиц титана. Следовательно, и для прессованных образцов наблюдается тормозящее влияние ПГ на скорость горения.

В отличие от порошковых смесей (кривые 2, 5 на рис. 6), скорости горения гранулированных смесей  $Ti + C^{cr}$  и  $5Ti + 3Si$  (кривые 1 и 2 на рис. 8) оказались ниже, чем у смесей, содержащих титан и сажу (кривые 3–5). Скорость горения гранулированной смеси  $Ti + C^{am}$  стала выше, чем у смеси  $Ti + C^{cr}$  для всех

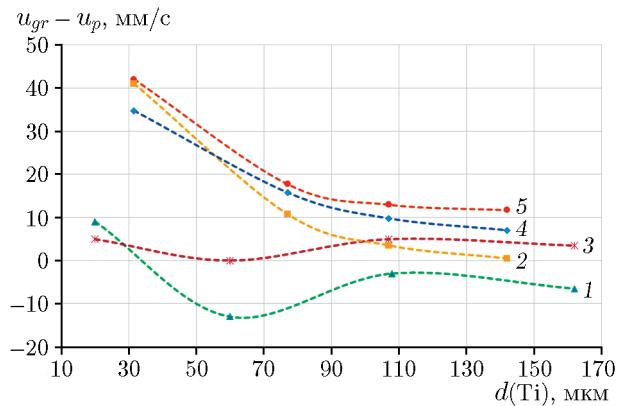


Рис. 9. Зависимость разности скоростей горения гранулированных и порошковых смесей  $5Ti + 3Si$  (1),  $(Ti + C^{am}) + 20\% Ni$  (2),  $Ti + C^{cr}$  (3),  $(Ti + C^{am}) + 20\% Cu$  (4),  $Ti + C^{am}$  (5) от характерного размера частиц титана

фракций титана. Очевидно, именно ПГ из обоих компонентов смеси понижало скорость горения порошковой смеси титана с аморфным углеродом.

Добавка 20 % никеля в состав  $Ti + C^{am}$  не привела к появлению максимума на зависимости скорости горения для гранулированной смеси (кривая 5 на рис. 8), наблюдавшегося для порошковой смеси (кривая 4 на рис. 6), в связи с нивелированием влияния ПГ на скорость горения.

На рис. 9 приведены разности  $u_{gr} - u_p$  скоростей горения гранулированных (размер гранул 1 мм) и порошковых смесей в зависимости от размера частиц титана. Сравнение значений  $u_{gr} - u_p$  показывает меру влияния ПГ на скорость горения порошковой смеси при варьировании размера частиц титана. Отрицательные значения разности скоростей горения гранулированной и порошковой смеси  $5Ti + 3Si$  подтверждают выводы, сделанные на основании расчетов, об отсутствии ПГ перед фронтом горения порошковой смеси с частицами  $d(Ti) > 20$  мкм (см. табл. 2) и его наличии в случае  $d(Ti) = 20$  мкм (кривая 1 на рис. 9). Напомним, что, как обсуждалось выше, гранулирование приводит к снижению скорости горения образца, если в зоне прогрева порошковой смеси ПГ отсутствует, что связано с наличием стадии передачи горения от гранулы к грануле. Для смеси  $Ti + C^{cr}$  (кривая 2 на рис. 9) уменьшение размера частиц  $Ti$  не ведет, в отличие от смеси  $Ti + C^{am}$  (кривая 5), к увеличению разницы  $u_{gr} - u_p$ . Это свидетельствует о ком-

пенсации возрастания ПГ от титана падением ПГ от графита в порошковой смеси  $Ti + C^{cr}$ , чем и объясняется такое большое различие скоростей горения порошковых смесей с графитом и сажей при малых размерах  $d(Ti)$  (кривые 1, 2 на рис. 6).

Таким образом, в результате проведенных исследований, используя кондуктивно-конвективную модель горения, авторы не только доказали на примере порошковых смесей  $5Ti + 3Si$ ,  $Ti + C^{cr}$ ,  $Ti + C^{am}$ ,  $(Ti + C^{am}) + 20\% Me$  ( $Me = Ni, Cu$ ) сильное влияние ПГ на скорость горения так называемых «безгазовых» СВС-смесей, содержащих Ti, но и предложили способ его оценки без дополнительных экспериментов по измерению количества примесных газов, выделяющихся в процессе горения.

Следовательно, описание процессов СВС в порошковых смесях при помощи кондуктивной модели безгазового горения, не учитываяющей влияние ПГ на процесс горения, оказалось неприменимо в реальных Ti-содержащих системах. Это связано: а) с сильной зависимостью наблюдаемой скорости горения от уровня ПГ; б) с представлением о порошковых средах как о квазигомогенных в тепловом отношении с широкими зонами волны горения, содержащими много реагирующих частиц; в) с предположением о непосредственной связи между скоростью горения и кинетическим законом взаимодействия исходных реагентов.

## ВЫВОДЫ

Впервые показано, что горение всех исследованных гранулированных смесей, в отличие от порошковых, описывается степенной зависимостью скорости горения от размера частиц титана  $d^{-y}$  с показателем степени  $y = 0.5 \div 0.6$  для смесей титана с кристаллическими неметаллическими компонентами и с  $y = 0.7 \div 0.8$  для смесей с аморфным углеродом и металлическими разбавителями. Этот результат качественно согласуется с выводами конвективно-кондуктивной модели горения, согласно которой в отсутствие примесного газовыделения скорость горения должна быть пропорциональна  $d^{-1}$ . Предсказуемость режима горения смесей критически важна для быстро протекающих процессов синтеза при его масштабировании.

На примере Ti-содержащих смесей экспериментально доказана применимость предло-

женных авторами условий прогрева частиц исходных компонентов перед фронтом волны горения, что является необходимым условием выделения примесных газов, уменьшающих скорость горения.

Применение конвективно-кондуктивной модели горения дало возможность непротиворечиво объяснить повышение скорости горения при разбавлении порошковой смеси  $Ti + C$  никелем и медью несмотря на более низкую температуру горения и предсказать разнонаправленное изменение скорости горения разных составов при переходе от порошковых к гранулированным смесям в зависимости от выполнения условий прогрева компонентов смесей перед фронтом горения.

Проведенные исследования позволяют сделать фундаментальный вывод о невозможности достоверного определения на основании кондуктивной модели эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей, процесс горения которых описывается конвективно-кондуктивной моделью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Институту структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН (номер госрегистрации 122032900050-6).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
2. 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.
3. Hardt A. P., Phung P. V. Propagation of gasless reactions in solids — I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates // Combust. Flame. — 1973. — V. 21, N 1. — P. 77–89. — DOI: 10.1016/0010-2180(73)90009-6.

4. Merzhanov A. G. Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition // Combust. Sci. Technol. — 1994. — V. 98, N 4-6. — P. 307–336. — DOI: 10.1080/00102209408935417.
5. 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.
6. Чумаков Ю. А., Князева А. Г. Моделирование синтеза композиционных материалов матрица — включения в режиме горения // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 4. — С. 93–105. — DOI: 10.15372/FGV20210410. — EDN: QFJOZX.
7. Габбасов Р. М., Китлер В. Д., Прокофьев В. Г., Шульпеков А. М. Прохождение волны безгазового горения через перфорированную преграду // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 6. — С. 33–40. — DOI: 10.15372/FGV20220603. — EDN: KIIAVL.
8. Рогачев А. С., Мукасъян А. С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты горения (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 66–76. — EDN: TJHZIB.
9. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 26–32.
10. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 326–335.
11. Вершинников В. И., Филоненко А. К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 42–47.
12. Kecskes L. J., Niiler A. Impurities in the combustion synthesis of titanium carbide // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — V. 72, N 4. — P. 655–661. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06190.x.
13. Kachelmyer C. R., Varma A., Rogachev A. S., Sytschev A. E. Influence of reaction mixture porosity on the effective kinetics of gasless combustion synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. — 1998. — V. 37, N 6. — P. 2246–2249. — DOI: 10.1021/ie9704915.
14. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе CBC // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 55–61.
15. 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.
16. Мукасъян 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.
17. 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. — EDN: ONUNYF.
18. Пономарев М. А., Сапронов Ю. А. Изменение давления примесного газа при горении «безгазовой» системы в длинномерной цилиндрической оболочке // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 100–106. — EDN: NCRTCV.
19. Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В., Кащпоров Л. Я., Малинин Л. А. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем: материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. — Черноголовка, 1980. — С. 74–77.
20. Вадченко С. Г. Влияние преграды на прохождение волны фильтрационного горения по пористой титановой ленте // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 43–49. — DOI: 10.15372/FGV20190305. — EDN: НЮНСН.
21. 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. — P. 70–77. — DOI: 10.3103/S1061386210010127.
22. 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.
23. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lissina 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  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  and  $\text{Ti} + \text{C}$  compositions // Combust. Flame. — 2022. — V. 236. — 111811. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111811.
24. Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Макрокинетика горения порошковых и гранулированных смесей титана с различными аллотропными формами углерода // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 3. — С. 110–116. — DOI: 10.15372/FGV20220311. — EDN: TSMJAU.
25. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lissina T. G., Rubtsov N. M., Abzalov N. I. Explanation of increase in combustion velocity of  $\text{Ti} + \text{C}$  powder mixture upon dilution with nickel using convective-conductive combustion model // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. —

2022. — V. 31, N 4. — P. 195–207. — DOI: 10.3103/S1061386222040100.
26. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Abzalov N. I., Vasilyev D. S. On the nature of the multidirectional change in combustion velocity of Ti-based powder mixtures when diluted with inert additives // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2022. — V. 31, N 4. — P. 283–287. — DOI: 10.3103/S1061386222050065.
27. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. Спектрально-оптическое исследование механизма горения смесей титана с углеродом // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 2. — С. 186–188.
28. Шкиро В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П. Исследование концентрационной структуры волны горения системы титан — углерод // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 4. — С. 13–18.
29. Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чaucская И. Д., Швецов М. В. Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 86–93.
30. Trambukis J., Munir Z. A. Effect of particle dispersion on the mechanism of combustion synthesis of titanium silicide // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — V. 73, N 5. — P. 1240–1245. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05186.x.
31. Мазной А. С., Кирдяшкин А. И. Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 69–77. — EDN: SMBIHX.
32. 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.
33. Rogachev A. S. Macrokinetics of gasless combustion: The old problems and new approaches // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1997. — V. 6, N 2. — P. 215–242.
34. Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения «безгазовых» систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
35. Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Alymov M. I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. — Cham, Switzerland: Springer Int. Publ. AG, 2017.
36. 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.
37. Ślęzak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. Thermal diffusivity investigations of the Titanium Grade 1 in wide temperature range // AIP Conf. Proc. — 2019. — V. 2170. — 020019. — DOI: 10.1063/1.5132738.
38. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1989.
39. Станкус С. В., Савченко И. В., Агажанов А. Ш., Янук О. С., Жмуриков Е. И. Теплофизические свойства графита МПГ-6 // Теплофизика высоких температур. — 2013. — Т. 51, № 2. — С. 205–209.
40. Корольченко И. А., Казаков А. В., Кухтин А. С., Крылов В. Л. Экспериментальное определение температуропроводности материалов // Пожаровзрывобезопасность. — 2004. — Т. 13, № 4. — С. 36–38.
41. Shanks H. R., Maycock P. D., Sidles P. H., Danielson G. C. Thermal conductivity of silicon from 300 to 1 400 K // Phys. Rev. — 1963. — V. 130. — P. 1743–1748. — DOI: 10.1103/PhysRev.130.1743.
42. Seplyarskii B. S., Abzalov N. I., Kochetkov R. A., Lisina T. G. Combustion of granulated Ti-C-Ni mixtures: influence of granule size // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2021. — V. 30, N 3. — P. 185–187. — DOI: 10.3103/S1061386221030079.

Поступила в редакцию 13.02.2023.

После доработки 06.03.2023.

Принята к публикации 05.04.2023.