

УДК 536.46

СВС МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина, Н. И. Абзалов

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

Возможность синтеза металллокерамики из порошковой и гранулированной смеси $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{Me}$, $X = 0 \div 30$ % (мас.), проверена при замене нихрома $\text{Me} = \text{X20H80}$ смесью порошков металлов Ni и Cr для гранул размером 0.6 и 1.7 мм. Эксперименты проводились с фильтрацией примесных газов в направлении движения фронта горения или при их удалении через боковую поверхность образца. Получены количественные оценки содержания примесных газов в исследованных смесях, удовлетворительно объясняющие экспериментальную скорость горения гранулированных смесей. Результаты расчетов показали, что безопасный кондуктивный режим горения наблюдается для всех составов с гранулами размером 0.6 мм. Для шихты из гранул размером 1.7 мм горение проходило в конвективном режиме при $X < 10$ % (связка из Ni и Cr) и при $X < 20$ % (связка из нихрома). Результаты рентгенофазового анализа показали идентичность фазового состава продуктов горения при замене порошка нихрома смесью порошков Ni и Cr при одинаковом разбавлении металлической связкой X и отсутствии побочных фаз.

Ключевые слова: СВС, карбид титана, нихром, металллокерамика, порошковые смеси, гранулы, примесное газовыделение.

DOI 10.15372/FGV2023.9437

EDN FTXKRI

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых типов износостойких покрытий для машин и промышленного оборудования является одной из ключевых тем в современном машиностроении. Для нанесения защитных покрытий, в том числе подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию высоких температур, можно заменить дорогостоящую металллокерамику на основе вольфрама и хрома более доступными материалами, например, на основе карбида титана с металлическими связующими [1–7]. Покрытия на основе Ti–C–Ni были получены с использованием наплавки (дуговой сварки) [4], плазменного напыления [5], лазерного спекания [6]. Покрытия Ti–C–Ni–Cr в виде металлической матрицы, армированной частицами TiC, были успешно нанесены методом холодного напыления [7]. Среди разнообразных способов получения исходных материалов для нанесения покрытий самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) выделяется своей энергоэффективностью и возможностью получения металллокерамики за одну технологическую операцию [8]. В работах [9–11] показано, что гранулирование исходной смеси приводит к предсказуемости параметров горения и уменьшает стоимость размола продуктов синтеза. Однако при исследовании горения гранулированных смесей на основе карбида титана с металлическими связками в зависимости от содержания поливинилбутираля, используемого при гранулировании, в отсутствие внешнего потока газа обнаружен конвективный режим горения [10, 11], который может привести к нестабильности горения в увеличенных реакторах.

Для масштабирования способа получения металлокерамических материалов на основе карбида титана методом СВС требуется выяснить, как изменяется режим горения смеси и продукты синтеза при замене в исходной шихте сплава на смесь компонентов сплава.

Целью работы является сравнительный анализ режимов синтеза и фазового состава продуктов, полученных при сгорании смеси титана с сажей с добавлением связки из нихрома марки Х20Н80 или из смеси Ni и Cr, взятых в том же соотношении, что и в сплаве, при варьировании содержания металлической связки.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили по схеме, представленной на рис. 1. Исследуемую смесь 6 засыпали в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр — 19 мм, высота — 90 мм, толщина стенок — 2 мм), на подложку из минеральной ваты (основа Al_2O_3) 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. Горение инициировали с верхней части образца тепловым импульсом от вольфрамовой спирали 5. В отдельных экспериментах, с тем чтобы исключить влияние конвективного теплопереноса примесными газами и продуктами разложения поливинилбутирала (ПВБ) на скорость горения, гранулированную шихту помещали внутрь цилиндра из металлической сетки, обеспечивающего зазор порядка 1.5 мм между стенками кварцевой трубки и шихтой для отвода примесных газов в зазор. Перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона 1 при перепаде давления 1 атм для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна 40 ± 5 мм. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры 8 SONY FDR AX-700 (скорость съемки $100 \div 250$ кадр/с). На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C. Для взвешивания образцов при термовакuumной обработке использовали весы SCOUT SPX223 (OHAUS, США), класс точности II по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

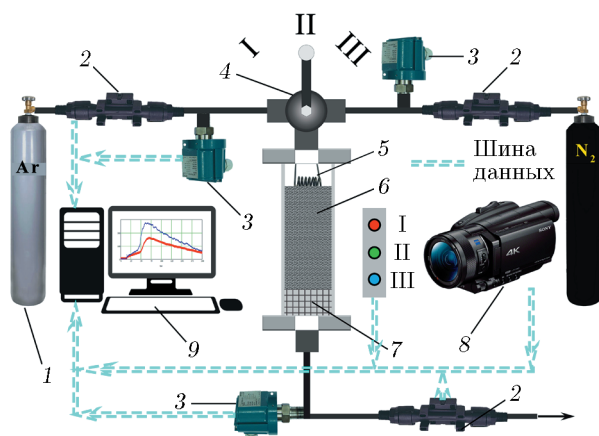


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с аргоном, 2 — датчики расхода аргона, 3 — датчики давления газа, 4 — переключатель газа, 5 — вольфрамовая спираль, 6 — шихта, 7 — подложка, 8 — цифровая видеокамера, 9 — персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры

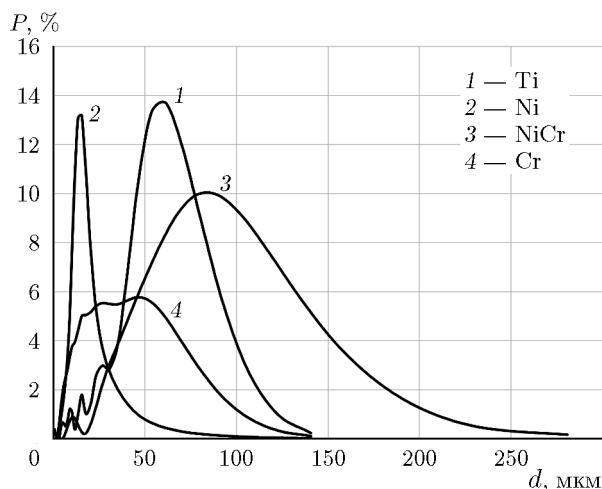


Рис. 2. Весовое распределение частиц порошков исходных металлических компонентов по размерам

Таблица 1

Массовые доли компонентов и результаты расчета температуры горения и теплоемкости смесей

$X, \%$	T_{ad}, K	Ti, %	C, %	NiCr, %	Ni, %	Cr, %	$c_s, Дж/(кг \cdot K)$
0	3 290	80	20	0	0	0	568
10	3 000	72	18	10	8	2	555
20	2 886	64	16	20	16	4	542
30	2 762	56	14	30	24	6	530

В работе использованы российские порошки промышленного производства: титан марки ПТМ (размер частиц <54 мкм — 50 мас. %, <86 мкм — 90 мас. %), сажа П-803 ($2 \div 4$ мкм), никель ПНК-УТ1 (<14 мкм — 50 %, <28 мкм — 90 %), хром ПХМ-1 (<24 мкм — 50 %, <65 мкм — 90 %), нихром Х20Н80 (<75 мкм — 50 %, <142 мкм — 90 %).

На рис. 2 показано распределение частиц исходных металлических компонентов по размерам относительно общей массы исследуемого порошка. При расчете необходимых и достаточных условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей в качестве характерных размеров взяты их значения в точке максимума функции распределения: $d(Ti) = 60$ мкм, $d(Ni) = 16$ мкм, $d(Cr) = 40$ мкм, $d(NiCr) = 90$ мкм.

Для гранулирования смесей использовался раствор ПВБ в этиловом спирте, содержание ПВБ в сухой смеси составляло около 1 %. Эксперименты проводились на образцах из гранул размерами $0.4 \div 0.8$ и $1.4 \div 2$ мм. В качестве характерного размера гранул фракции принималась полусумма верхней и нижней границ размеров, т. е. 0.6 и 1.7 мм соответственно.

Термодинамические расчеты выполнялись с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Удельные теплоемкости исходных смесей c_s рассчитаны по удельной теплоемкости компонентов при нормальных условиях с учетом их содержания: $c(Ti) = 530$ Дж/(кг · К) [12], $c(C) = 720$ [13], $c(Ni) = 440$, $c(Cr) = 450$ и $c(NiCr) = 440$ Дж/(кг · К) [14] — и оказались равны для смесей с разными связками при одинаковом разбавлении. В табл. 1 приведены массовые доли компонентов, расчетная (адиабатическая) температура горения T_{ad} и расчетная теплоемкость c_s исходных порошковых смесей.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Режим горения СВС-смесей, содержащих титан, во многом зависит от содержания газифицирующихся примесей [15]. Для определения количества примесных газов в порошке титана образец массой 100 ± 0.01 г помещали в вакуумную камеру при комнатной температуре, понижали давление до 2.6 Па и включали нагрев. При температуре 300 °С образец выдерживали в вакууме в течение 40 мин. Затем образец нагревали до 850 °С и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После охлаждения камеры до комнатной температуры в нее напускали воздух, образец извлекали и повторно взвешивали. Потеря массы в результате термовакуумной обработки порошка титана составляла 0.7 %.

В качестве исходных компонентов для металлической связки использованы порошок нихрома марки Х20Н80 (ниже обозначается NiCr) и смесь порошков никеля и хрома в том же массовом соотношении компонентов, что и в сплаве нихром — 80 Ni, 20 % Cr (ниже обозначается Ni + Cr).

На рис. 3 приведен внешний вид порошковой и гранулированной шихты, а также гранулированной шихты в цилиндре из металлической сетки, помещенном внутрь реактора, для состава со связкой 20 % (Ni + Cr).

Горение всех исследованных смесей, как порошковых, так и гранулированных, происходило в стационарном режиме. Форма фронта горения плоская, что позволяло надежно измерять положение фронта горения в разные моменты времени и определять скорость его распространения. На рис. 4 представлены кадры горения смеси со связкой 20 % (Ni + Cr). Фотографии фронта горения смесей со связкой другого состава или с другим разбавлением имеют аналогичный вид.

2.1. Порошковые смеси

В табл. 2 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ и $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(\text{Ni} + \text{Cr})$, $X = 0 \div 30$ %, осредненные по результатам 3–4 экспериментов, отклонение от среднего значения составляет не более 10 %.

Скорости горения смесей с нихромом монотонно уменьшаются при увеличении содержания нихрома, что соответствует понижению адиабатической температуры горения T_{ad} (см. табл. 1). Скорости горения смесей со связкой Ni + Cr несколько выше, чем со связкой NiCr, а при доле связки $X = 10$ и 30 % скорость значительно выше, чем при $X = 20$ %.

Для объяснения зависимости скорости горения порошковой смеси u_p от массовой доли связки X используем конвективно-кондуктивную модель горения [16]. В соответствии с этой моделью распространение фронта волны горения в порошковой смеси представляет собой движение расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции, в зоне кондуктивного прогрева, приводит к снижению скорости горения, а уменьшение давления — к увеличению скорости горения. Обычно влиянием примесного газа, выделяющегося за слоем расплава (фронтом горения), можно пренебречь, так как он не создает повышенного давления из-за высокой газопроницаемости продуктов горения [17]. В некоторых СВС-смесях газопроницаемость продуктов затруднена, поэтому большая доля жидкой фазы в зоне прогрева и значительное гидравлическое сопротивление слоя расплава тоже могут влиять на скорость распространения фронта горения [18].

Следуя [18], считаем, что в порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться и выделить примесный газ перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий:

$$d < L, \quad (1)$$

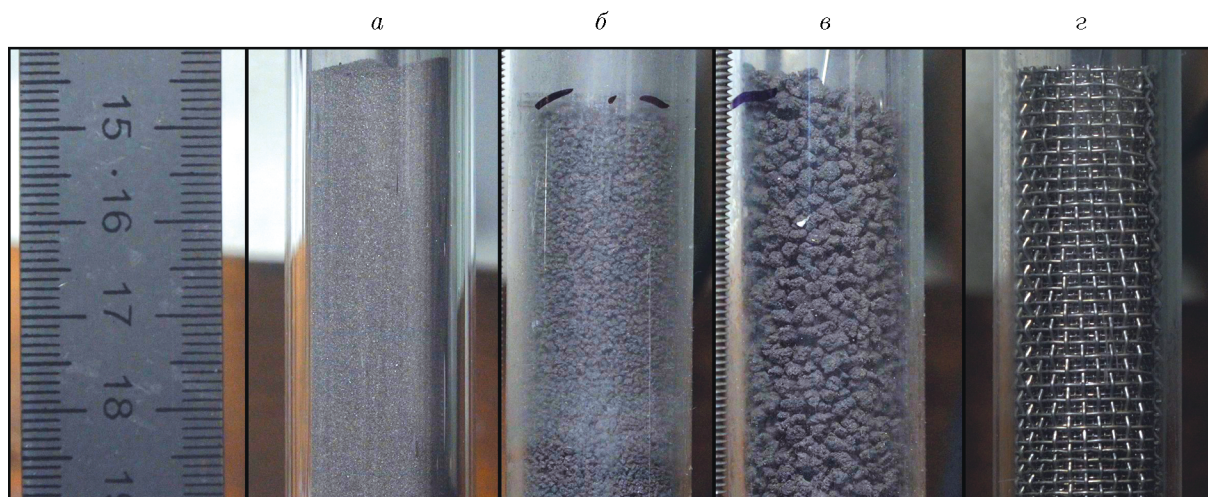


Рис. 3. Фотографии порошковой (*а*) и гранулированной шихты с гранулами размером $D = 0.6$ мм (*б*) и $D = 1.7$ мм (*в*) в кварцевом реакторе и гранулированной шихты в цилиндре из металлической сетки (*г*)

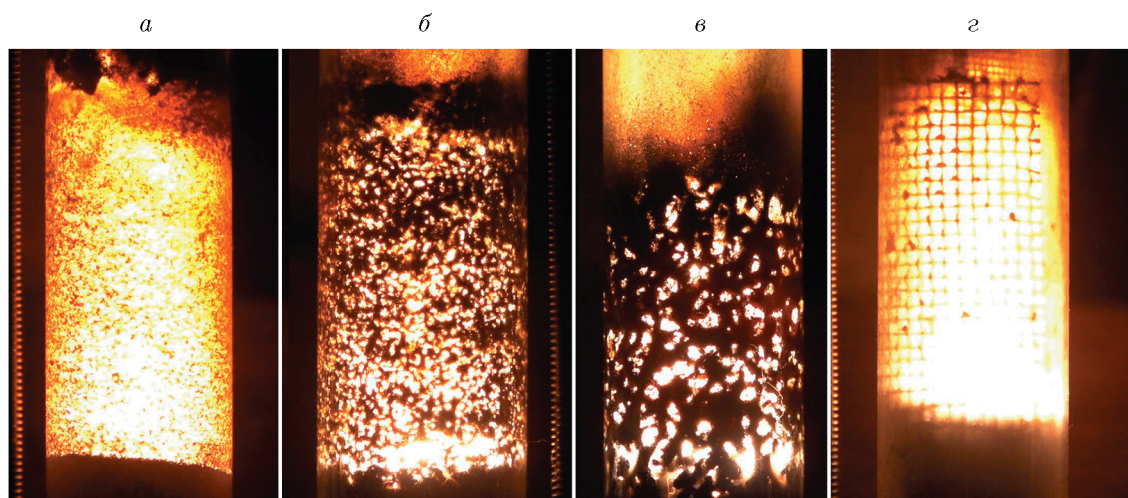


Рис. 4. Кадры горения смеси со связкой 20 % (Ni + Cr): порошковая смесь (*а*), гранулы размером $D = 0.6$ мм (*б*) и $D = 1.7$ мм (*в*), гранулы размером $D = 0.6$ мм в реакторе со вставкой из металлической сетки (*г*)

Таблица 2

Результаты экспериментов по горению порошковых смесей

$X, \%$	T_{ad}, K	Связка NiCr			Связка Ni + Cr		
		$u_p, \text{мм/с}$	$L, \text{мкм}$	$t, \text{мс}$	$u_p, \text{мм/с}$	$L, \text{мкм}$	$t, \text{мс}$
0	3290	32	31	1.0	32	31	1.0
10	3000	23.5	43	1.8	26.5	38	1.4
20	2890	20	50	2.5	30	33	1.1
30	2760	17	59	3.5	19	53	2.8

Таблица 3

Оценки параметров порошковых смесей с разными связками

Связка	X, %	u, мм/с		u ₀ , мм/с		u _{com} , мм/с	t _{ig} , мс
		D = 0.6	D = 1.7	D = 0.6	D = 1.7		
—	0	63	94	50	60	67	3
NiCr	10	47.5	60	33	37	40	3
	20	32	39	24	27	29	4
	30	19	21.5	15	17.5	19	9
Ni + Cr	10	44	60	40	44	47	2
	20	37	39	30	30	30	0
	30	23.5	26	19	21	22	5

Примечание. u , u_0 — скорости горения гранулированных смесей в реакторе и в реакторе со вставкой из металлической сетки, u_{com} — скорость горения вещества внутри гранул, t_{ig} — время перехода горения от гранулы к грануле.

$$t_h(d) < t, \quad (2)$$

здесь d — характерный размер частиц порошковой смеси, $L = a_c/u_p$ — ширина зоны прогрева, u_p — экспериментальная скорость горения, a_c — температуропроводность гетерогенной порошковой смеси, $t_h(d) = d^2/4a$ — время тепловой релаксации частицы, a — температуропроводность вещества частицы, $t = L/u_p = a_c/u_p^2$ — характерное время нахождения частицы в зоне прогрева [18].

Температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых СВС-смесей изменяется незначительно, поэтому при расчетах значение a_c принималось одинаковым: $a_c = 10^{-6}$ м²/с [19]. Оценки L и t в порошковых смесях насыпной плотности, разбавленных нихромом и смесью никеля и хрома, приведены в табл. 3. При расчете использованы следующие значения температуропроводности компонентов смесей: $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с [20], $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6}$ м²/с [21], $a(\text{Ni}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $a(\text{Cr}) = 2.9 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $a(\text{NiCr}) = 3 \cdot 10^{-6}$ м²/с [14].

Расчет показал, что условие прогрева (2) выполняется для всех частиц во всех исходных смесях ($1 < t < 3.5$ мс, время прогрева самой крупной частицы нихрома $t_h < 0.7$ мс). Для оценки выполнения условия (1) сравним размеры частиц порошков с рассчитанной шириной зоны прогрева L (см. табл. 3). Размер частиц сажи $d(\text{C}) = 3 \div 4$ мкм и никеля $d(\text{Ni}) = 16$ мкм меньше L (по расчету $31 < L < 59$ мкм). Для них условие прогрева перед фронтом горения (1) выполняется. Десорбция газов из сажи является источником примесных газов, выделяющихся в зоне прогрева и оказывающих тормозящее влияние на скорость распространения фронта горения. Частицы никеля выделяют незначительное количество примесных газов по сравнению с титаном и сажой [22]. Частицы нихрома размером $d(\text{NiCr}) = 90$ мкм $> L$ не успевают прогреваться перед фронтом. Однако, судя по более высоким скоростям горения смесей, разбавленных Ni + Cr, и учитывая, что в составе нихрома содержится 80 % Ni, вкладом газовой выделения из нихрома за фронтом можно пренебречь. Возможным примесным выделением из частиц хрома тоже можно пренебречь из-за его низкого содержания в смесях (см. табл. 1).

Что касается выделения примесного газа из частиц титана, то во всех смесях $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(\text{Ni} + \text{Cr})$ расчет дает $d(\text{Ti}) = 60$ мкм $> L$ (см. табл. 3), значит,

основной объем примесного газа из частиц титана выделяется за фронтом горения. По мере увеличения содержания легкоплавкого мелкого никеля растет количество жидкой фазы в зоне прогрева, что увеличивает гидравлическое сопротивление слоя расплава, а следовательно, скорость горения может возрастать за счет давления примесного газа из частиц титана на слой расплава. Но по мере увеличения доли связки X уменьшение температуры горения способствует понижению скорости горения. Совместное влияние этих разнонаправленных факторов приводит к появлению выраженного максимума на зависимости скорости горения смеси со связкой $\text{Ni} + \text{Cr}$ в количестве $X = 20\%$. Для смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ расчет дает более продолжительное время нахождения частиц титана в зоне прогрева t_{ig} и большую ширину L этой зоны, чем при разбавлении порошками Ni и Cr (см. табл. 2).

2.2. Гранулированные смеси и режимы их горения

Скорость горения всех гранулированных смесей монотонно уменьшается при увеличении содержания хрома в соответствии с понижением адиабатической температуры горения (см. табл. 2). Благодаря высокой газопроницаемости гранулированной шихты, тормозящее влияние примесного газа из сажи на фронт горения значительно уменьшается. Скорость горения смесей из гранул выше, чем порошковых смесей, особенно при низких значениях X .

Из предыдущих работ авторов [9–11, 18] известно, что механизмы горения смесей на масштабе образца и отдельной гранулы отличаются. На масштабе образца гранулы представляют собой физически выделенные реакционные ячейки, внутри которых горение смеси подобно горению порошкового образца. На масштабе гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовыделения. Ниже кондуктивным называется режим горения гранулированных образцов, который характеризуется последовательным воспламенением и сгоранием гранул (рис. 5, а), причем воспламенение следующей гранулы происходит после полного сгорания предыдущей, вследствие кондуктивной теплопередачи между гранулами.

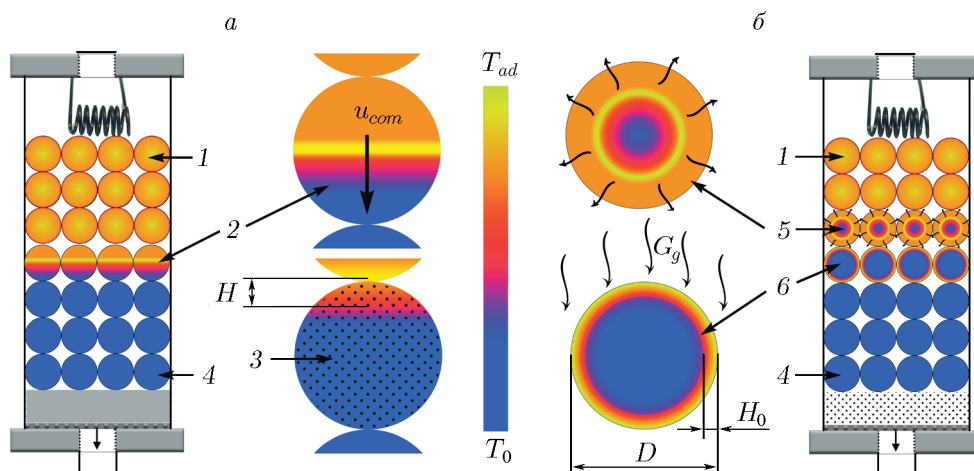


Рис. 5. Схема горения гранулированных смесей:

а — кондуктивный режим: 1 — сгоревшие гранулы, 2 — горение гранулы в кондуктивном режиме, 3 — начало прогрева следующей гранулы, 4 — исходные гранулы, H — глубина кондуктивного прогрева к моменту воспламенения, u_{com} — скорость горения вещества гранулы; б — конвективный режим: 1 — сгоревшие гранулы, 5 — горение гранулы, 6 — начало горения следующего слоя, 4 — исходные гранулы; D — размер гранулы, H_0 — глубина конвективного (поток газа G_g) прогрева гранулы к моменту воспламенения

В другом режиме, характеризующемся более высокой видимой скоростью фронта горения, волна воспламенения гранулированной смеси потоком газа распространяется по поверхности гранул (рис. 5,б). Горячий газ воспламеняет следующую гранулу раньше, чем предыдущая полностью сгорает. Такой режим горения гранулированных образцов далее называется конвективным. В отсутствие внешнего потока газа, поток состоит из продуктов разложения ПВБ и примесного газа, выделяющегося из компонентов исходной смеси. Исследование механизма горения критически важно для безопасного масштабирования процесса синтеза [23].

2.3. Характеристики кондуктивного режима горения

Для определения режима горения (кондуктивный или конвективный) исследуемых составов необходимо сравнить скорости горения u гранулированных смесей при обычной схеме проведения экспериментов (см. рис. 3,б,в) и в кондуктивном режиме u_0 , когда нивелировано влияние спутного потока выделяющихся в процессе горения примесных газов (эксперименты со вставкой из металлической сетки, см. рис. 3,г).

Значения u_0 для смесей одинакового состава с гранулами двух фракций дают возможность рассчитать скорость горения смеси внутри гранулы u_{com} [24].

В процессе горения в сетке гранулы сохраняли свои размеры и слабо спекались друг с другом. Поэтому считаем, что передача тепла между ними происходит в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом. Время воспламенения гранулы размером D не превышает время прохождения по грануле видимого фронта горения $t_{ig} \leq D/u_0$. Максимальная глубина прогрева гранулы до воспламенения [11] $H = (a_c t_{ig})^{1/2} = (a_c D/u_0)^{1/2}$. Тогда оценка сверху дает $0.10 \leq H \leq 0.18$ мм при $D_1 = 0.6$ мм и $0.13 \leq H \leq 0.28$ мм при $D_2 = 1.7$ мм (связка NiCr); $0.10 \leq H \leq 0.16$ мм при $D_1 = 0.6$ мм и $0.13 \leq H \leq 0.26$ мм при $D_2 = 1.7$ мм (связка Ni + Cr), т. е. $H < D$. Таким образом, для описания прогрева гранулы до момента воспламенения можно применять модель полубесконечного тела и считать скорость горения вещества гранулы u_{com} и время передачи горения между гранулами t_{ig} одинаковыми для гранул разных размеров [24]. Будем полагать, что в экспериментах, где отсутствует спутная фильтрация газа (см. рис. 3,г), полное время сгорания гранулы $D/u_0(D)$ складывается из времени сгорания вещества гранулы D/u_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

$$D/u_0(D) = D/u_{com} + t_{ig}. \quad (3)$$

Из (3) по скоростям горения гранул двух размеров $u_0(D_1)$ и $u_0(D_2)$ можно рассчитать скорость горения смеси внутри гранул:

$$u_{com} = (D_2 - D_1)/(D_2/u_0(D_2) - D_1/u_0(D_1)). \quad (4)$$

Результаты вычисления u_{com} и t_{ig} по формуле (4) для исследуемых смесей приведены в табл. 3. Стоит отметить, что для связки из Ni + Cr в количестве $X = 20$ % расчетное время передачи горения от одной гранулы к другой минимальное (< 1 мс). Эти данные согласуются с нашими предыдущими результатами [11].

2.4. Границы конвективного режима горения

Эксперименты, проводимые в обычных условиях, показали (см. табл. 3), что скорость горения гранулированных смесей u выше скорости горения в кондуктивном режиме u_0 во всем диапазоне X как для NiCr, так и Ni + Cr. Это свидетельствует о влиянии спутного потока примесного газа на скорость горения u .

Известно, что примесный газ, выделяющийся при горении $Ti + C$, состоит главным образом из водорода [25]. Как показано выше, количество примесного водорода, оцененного по потере массы порошком титана при отжиге, составляло 0.7 % (мас.), что сравнимо с 1 % (мас.) ПВБ в сухой смеси. Продукты разложения ПВБ предположительно представляют собой смесь углеводородов с небольшим количеством водяного пара теплоемкостью около 2500 Дж/(кг · К) [10], что в шесть раз ниже теплоемкости водорода. Поэтому вкладом продуктов разложения ПВБ можно пренебречь и дальнейшие расчеты проводить исходя из предположения, что весь примесный газ состоит из водорода.

Проверим, возможна ли в исследуемых смесях реализация конвективного режима горения. Необходимым условием для этого является выполнение неравенства [11]

$$t_b \ll t_h(D),$$

где $t_b = D/u$ — время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы размером D , а $t_h(D)$ — время тепловой релаксации гранулы:

$$t_h(D) = D^2/4a_c. \quad (5)$$

Расчет по (5) с $a_c = 10^{-6}$ м²/с [19] дает $t_h(0.6$ мм) = 0.09 и $t_h(1.7$ мм) = 0.72 с. Тогда для смеси с содержанием связки $0 \leq X \leq 30$ % получаем $0.01 < t_b(0.6$ мм) < 0.03 с, $0.02 < t_b(1.7$ мм) < 0.08 с независимо от состава связки. Значит, условие $t_b \ll t_h(D)$ выполняется для гранул всех изучаемых смесей и конвективный режим горения возможен.

Далее необходимо для каждого состава определить условия, при которых может произойти смена кондуктивного режима горения на конвективный.

В конвективном режиме нагрев гранулы горячим потоком водорода, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после прогрева слоя вещества толщиной порядка $H_0 = a_c/u_{com}$. В стационарной волне конвективного горения со скоростью распространения фронта u для воспламенения слоя H_0 требуется выполнение неравенства [26]

$$(T_g - T_{ig})uP_g\rho_sc_g \geq (T_{ig} - T_0)u\rho_sc_s6H_0/D, \quad (6)$$

где T_g — температура горячего газа, равная температуре горения смеси, $T_0 = 300$ К — начальная температура смеси, T_{ig} — температура поверхности гранулы в момент воспламенения, c_g — теплоемкость водорода, ρ_s и c_s — насыпная плотность и теплоемкость смеси соответственно, P_g — массовая доля водорода в смеси, $6H_0/D$ — доля объема прогретого слоя в линейном приближении для сферических гранул диаметром D . Минимальное содержание водорода P_{g_min} , соответствующее условиям перехода в конвективный режим горения, для каждого состава смеси можно определить из (6), приравняв его левую и правую части

$$P_{g_min} = [(T_{ig} - T_0)/(T_g - T_{ig})](c_s/c_g)(6H_0/D). \quad (7)$$

Для выбора единственного значения P_{g_min} , которое обозначим P_{g_cr} , необходимо привлечение дополнительных условий: близость экспериментальных скоростей горения u_{gr} и значений u_f (кондуктивный механизм теплопередачи), рассчитанных по теории фильтрационного горения. Подробно механизм выбора значения P_{g_cr} будет приведен ниже.

Как видно из формулы (7), минимальное содержание примесного газа отличается для гранул размером 1.7 и 0.6 мм в $1.7/0.6 \approx 3$ раза. Поэтому расчет проведем для смесей из гранул размером $D = 1.7$ мм. Примем $T_g = T_{ad}$ (см. табл. 1), $T_0 = 300$ К, $c_g = 1.5 \cdot 10^4$ Дж/(кг · К). Известно, что взаимодействие титана с водородом не приводит к воспламенению смеси $Ti + C$ [27]. Поэтому в качестве температуры воспламенения гранулы будем использовать температуру плавления титана $T_{ig} = 1955$ К [28]. Результаты расчета P_{g_min} показаны в табл. 4.

Таблица 4
Результаты расчета параметров P_{g_min} (7), u_{f_min} (11) и $u - u_{f_min}$
при горении смесей из гранул размером 1.7 мм

$X, \%$	Связка NiCr			Связка Ni + Cr		
	$P_{g_min}, \%$	$u_{f_min}, \text{мм/с}$	$u - u_{f_min}, \text{мм/с}$	$P_{g_min}, \%$	$u_{f_min}, \text{мм/с}$	$u - u_{f_min}, \text{мм/с}$
0	0.25	64	30	0.25	64	30
10	0.52	43	17	0.44	50	10
20	0.78	35	4	0.76	38	1
30	1.35	28	−7	1.16	31	−5

Достаточным условием перехода в конвективный режим горения [12] является близость экспериментальных скоростей горения u и значений u_f (кондуктивный механизм теплопередачи), рассчитанных по теории фильтрационного горения. Согласно этой теории скорость горения в спутном потоке газа можно выразить следующим образом [28]:

$$u_f = u_0 + G_g c_g / (c_s \rho_s), \quad (8)$$

где u_0 — экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие конвективного теплопереноса (см. табл. 3), G_g — массовый поток газа, остальные обозначения те же, что в выражении (6). Если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции, то массовый поток газа можно оценить, используя выражение

$$G_g = u_f P_g \rho_s. \quad (9)$$

Подставляя выражение (9) в (8), получаем

$$u_f = u_0 / (1 - P_g c_g / c_s). \quad (10)$$

Для каждого состава смеси, подставляя P_{g_min} из (7) в (10) и учитывая, что $H_0 = a_c / u_{com}$, запишем

$$u_{f_min} = u_0 / \{1 - (T_{ig} - T_0) / (T_g - T_{ig}) 6a_c / (u_{com} D)\}. \quad (11)$$

Сравним расчетные скорости горения по формуле (11) с экспериментальными скоростями горения смесей из гранул размером 1.7 мм (см. табл. 4).

Если $(u - u_{f_min}) / u < 10 \%$, то будем считать, что данные условия соответствуют критическим, т. е. для этого состава одновременно выполняются необходимые и достаточные условия перехода кондуктивного режима в конвективный.

Минимальное количество Ti + C в исследованных смесях составляет 70 %. Согласно табл. 4 при $X = 30 \%$ наблюдается $u_{f_min} > u$, т. е. в эксперименте горение смесей этого состава не является конвективным. Для смесей с $X = 20 \%$ значения u_{f_min} мало отличаются от экспериментальных значений u : для состава со связкой NiCr примерно на 10 %, а со связкой Ni + Cr менее чем на 3 %, что соответствует точности экспериментов. Для составов с более высоким содержанием Ti + C разность скоростей $u - u_{f_min}$ в несколько раз превышает значения для смесей с $X = 20 \%$. Только при $X = 20 \%$ выполняется критическое условие $(u - u_{f_min}) / u < 10 \%$ и, следовательно, $P_{g_cr} = P_{g_min} (X = 20 \%)$.

Для состава со связкой NiCr значение $P_{g_cr} = 0.78 \%$ (см. табл. 4). Считая количество выделяемого водорода в смеси $P_g(X)$ пропорциональным содержанию Ti + C, для других смесей его можно рассчитать по формуле $P_g(X) = P_{g_min}(20) \cdot (100 - X) / 80$. При $X = 0, 10$

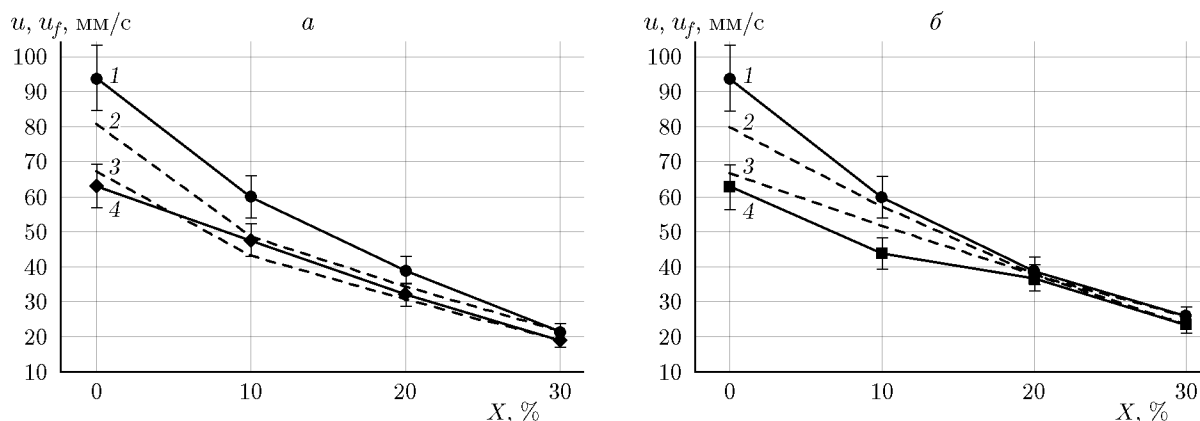


Рис. 6. Зависимость скорости горения смесей от содержания связки для гранул размером 1.7 (1, 2) и 0.6 мм (3, 4):

a — связка NiCr; b — связка Ni + Cr; 1, 4 — экспериментальные значения; 2, 3 — расчет $u_f(X)$ по теории фильтрационного горения

и 30 % получаем $P_g(X) = 0.98, 0.88$ и 0.68 %. Аналогичные расчеты для состава со связкой Ni + Cr при $P_{g_cr} = 0.76$ % (см. табл. 4) дают $P_g(X) = 0.95, 0.86$ и 0.67 % для смесей с $X = 0, 10$ и 30 % соответственно. Сравнение полученных значений $P_g(X)$ с $P_{g_min}(X)$ (см. табл. 4) показывает, что $P_g(X) > P_{g_min}(X)$ при $X = 0, 10$ %, а при $X = 30$ % $P_g < P_{g_min}$. Следовательно, конвективный режим горения для гранул размером 1.7 мм возможен только при содержании связки в смеси не выше 20 %.

Зная содержание примесных газов для каждого состава, можно рассчитать скорость горения $u_f(X)$ по формуле (10), подставляя в нее $P_g = P_g(X)$. Результаты расчета показаны на рис. 6, a для состава со связкой NiCr, а на рис. 6, b — со связкой Ni + Cr в сравнении с экспериментальными скоростями горения гранул размером 0.6 и 1.7 мм.

Для состава со связкой NiCr из рис. 6, a видно, что расчетные значения $u_f(X)$ (кондуктивный режим) при $X = 0, 10$ % для смесей из гранул с $D = 1.7$ мм значительно ниже экспериментальных значений u (см. рис. 6, a). Поэтому можно считать, что эти смеси горят в конвективном режиме. Для смесей из гранул размером $D = 0.6$ мм $u_f(X) \approx u$ (в пределах ошибки эксперимента). Следовательно, для них реализуется кондуктивный режим горения.

Для состава со связкой Ni + Cr из рис. 6, b видно, что при $D = 1.7$ мм расчетные скорости u_f ниже экспериментальных u только при $X \leq 10$ %, это и есть область конвективного режима горения. Для смесей из гранул размером $D = 0.6$ мм $u_f \approx u$ в пределах ошибки эксперимента, что в рамках наших предположений означает кондуктивный режим горения. Исключение составляет состав с $X = 10$ %, где $u_f > u$.

На основании проведенного анализа можно утверждать, что режимы горения исследованных гранулированных смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм зависят от содержания металлической связки в смеси и размера гранул D , но слабо зависят от того, использован ли в качестве исходного материала связки сплав нихром или смесь из компонентов сплава.

2.5. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения

Данные рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированных смесей с разными связками при $X = 20$ % приведены на рис. 7. Из рисунка видно, что вне зависимости от того, вводилась ли в шихту металлическая связка в виде сплава или в виде компонен-

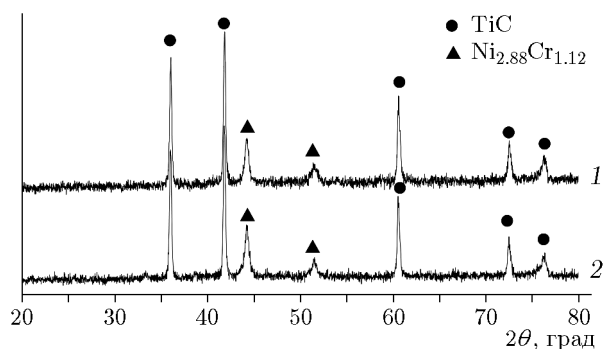


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов горения из гранулированных смесей со связкой NiCr (1) и связкой Ni + Cr (2) в количестве $X = 20\%$

тов сплава, фазовый состав продуктов синтеза получился идентичным. Продукты горения порошковых смесей имели тот же фазовый состав. Однако эффективность размола продуктов синтеза из гранулированной шихты существенно выше. При размол образцов в планетарной мельнице в течение 5 мин (частота вращения ротора 320 об/мин) выход фракции <250 мкм составил 5 % общей массы образца для исходной порошковой шихты и 94 % — для гранулированной с гранулами размером $D = 1.7$ мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что замена в исходной шихте порошка X20H80 на смесь порошков Ni и Cr с тем же массовым соотношением слабо влияет на режимы синтеза и фазовый состав металлокерамики на основе карбида титана.

2. Экспериментально-расчетным путем с использованием теории фильтрационного горения для гранул размером 1.7 мм определен состав смесей, отвечающих критическим условиям перехода горения из кондуктивного в конвективный режим (смеси с разбавлением $X = 20\%$).

3. Определено массовое содержание примесных газов в исследованных смесях, что позволило объяснить наблюдаемые для гранул разных размеров зависимости скорости горения от содержания металлической связки в них.

4. Показано, что во всех исследованных гранулированных смесях из гранул размером 0.6 мм реализуется кондуктивный режим горения.

5. Показано, что для смесей из гранул размером 1.7 мм конвективный режим горения реализуется при $X \leq 10\%$ для состава со связкой Ni + Cr и при $X < 20\%$ для состава со связкой NiCr.

6. Рентгенофазовый анализ свидетельствует об идентичности фазового состава продуктов синтеза из шихты разной структуры (порошок, гранулы) с разными связками (сплав X20H80 или его компоненты Ni и Cr).

7. Облегченное дробление до микронных размеров продуктов синтеза из гранулированной шихты делает процесс привлекательным для получения мелкодисперсных порошков для нанесения износостойчивых покрытий.

Исследование выполнено с использованием оборудования Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolelli G., Colella A., Lusvarghi L., Morelli S., Puddu P., Righetti E., Sassatelli P., Testa V. TiC–NiCr thermal spray coatings as an alternative to WC–CoCr and Cr₃C₂–NiCr // *Wear*. — 2020. — V. 450–451. — 203273. — DOI: 10.1016/j.wear.2020.203273.
2. Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Сытченко А. Д., Левашов Е. А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC — NiCr и TiC — NiCr — Eu₂O₃ // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. — 2019. — № 5. — С. 67–78. — DOI: 10.17073/0021-3438-2019-5-67-78. — EDN: HHLGDD.
3. Zhang W., Sui M. L., Zhou Y. Z., Guo J. D., Li D. X. Evolution in microstructure in TiC/NiCr cermet induced by electropulsing // *J. Mater. Res.* — 2003. — V. 18, N 7. — P. 1543–1550. — DOI: 10.1557/JMR.2003.0213.
4. Sahoo C. K., Masanta M. Microstructure and mechanical properties of TiC–Ni coating on AISI304 steel produced by TIC cladding process // *J. Mater. Process. Technol.* — 2017. — V. 240. — P. 126–137. — DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018.
5. Qi X., Eigen N., Aust E., Gärtner F., Klassen T., Bormann R. Two-body abrasive wear of nano- and microcrystalline TiC–Ni-based thermal spray coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2006. — V. 200, N 16-17. — P. 5037–5047. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.007.
6. Li Y., Bai P., Wang Y., Hu J., Guo Z. Effect of Ni contents on the microstructure and mechanical properties of TiC–Ni cermets obtained by direct laser fabrication // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2009. — V. 27, N 3. — P. 552–555. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.006.
7. Singh H., Bala N., Kaur N., Sharma S. K., Kim D. Y., Prakash S. Effect of additions of TiC and Re on high temperature corrosion performance of cold sprayed Ni–20Cr coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2015. — V. 280. — P. 50–63. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.002.
8. Borisova A. L., Borisov Yu. S. Self-propagating high-temperature synthesis for the deposition of thermal-sprayed coatings // *Powder Metall. Met. Ceram.* — 2008. — V. 47, N 1-2. — P. 80–94. — DOI: 10.1007/s11106-008-0012-5.
9. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И., Алымов М. А. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // *Неорг. матер.* — 2019. — Т. 55, № 11. — С. 1169–1175. — DOI: 10.1134/S0002337X19110113. — EDN: ZHSPPT.
10. Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Влияние содержания поливинилбутирала на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi // *Хим. физика*. — 2021. — Т. 40, № 3. — С. 23–30. — DOI: 10.31857/S0207401X21030109. — EDN: SOMJCF.
11. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Rubtsov N. M., Abzalov N. I. Explanation of increase in combustion velocity of Ti + 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.
12. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1989.
13. Шелудяк Ю. В., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник. — М.: НПО ИНФОРМ ТЭИ, 1992.
14. Лариков Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1985.
15. Мукасян 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.

16. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения «безгазовых» систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643. — EDN: OPSWGT.
17. **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.
18. **Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Abzalov N. I., Vasiliev D. S.** Combustion of Ti-Si-C mixtures: Impact of medium structure and impurity gas release // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2023. — V. 32, N 4. — P. 258–236. — DOI: 10.3103/S106138622304009X.
19. **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.
20. **Корольченко И. А., Казаков А. В., Кухтин А. С., Крылов В. Л.** Экспериментальное определение температуропроводности материалов // Пожаровзрывобезопасность. — 2004. — Т. 13, № 4. — С. 36–38. — EDN: PEMWFL.
21. **Šlezak 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.
22. **Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A.** Granulation as a tool for stabilization of SHS reactions // Int. J. Self-Propag. HighTemp. Synth. — 2017. — V. 26, N 2. — P. 134–136. — DOI: 10.3103/S106138621702011X.
23. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д., Шокина Н. Ю.** Фильтрационное горение энергетического материала в спутном потоке собственных продуктов. Критические условия // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 97–103. — EDN: OJMHJN.
24. **Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И.** Влияние размеров гранул Ti + C на закономерности горения в потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 65–71. — DOI: 10.15372/FGV20210107. — EDN: QFJJEY.
25. **Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г.** Критические явления при горении смесей типа $A_{ТВ} + B_{ТВ} + C_{ТВ}$ (на примере системы титан — углерод — водород) // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 24–29.
26. **Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г.** Влияние содержания поливинилбутираля на синтез и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей Ti — Cr — C // Журн. физ. химии. — 2021. — Т. 95, № 12. — С. 1842–1849. — DOI: 10.31857/S0044453721120189. — EDN: QIOGVK.
27. **Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б., Штейнберг А. С.** Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 69–73.
28. **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.

Поступила в редакцию 25.12.2023.

После доработки 29.01.2024.

Принята к публикации 07.02.2024.