

УДК 536.46

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Ti + C$ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ ГАЗИФИЦИРУЮЩЕЙСЯ ДОБАВКИ

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

Исследовано влияние содержания поливинилбутирала ($0 \div 2.3$ %) на горение гранулированной смеси $Ti + C$ с титаном разных марок. Эксперименты проводились в отсутствие внешнего потока газа, поэтому из-за низкой температуры разложения и небольшого количества поливинилбутирала ожидался кондуктивный режим горения. Однако для быстро горящих смесей обнаружен конвективный режим горения за счет поджигания поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутирала. Объяснен механизм попадания неразложившегося поливинилбутирала за фронт воспламенения. Установлено, что режим горения гранулированной смеси $Ti + C$ зависит от скорости ее горения в отсутствие потока газа через образец. На основании экспериментального и теоретического анализа процесса горения установлено, что воспламенение гранул в конвективном режиме происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане. Дано качественное объяснение различного влияния содержания поливинилбутирала на медленно и быстро горящие смеси $Ti + C$.

Ключевые слова: СВС, $Ti + C$, гранулирование, фильтрация, поливинилбутираль, конвективный режим.

DOI 10.15372/FGV20210308

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для описания горения порошковых смесей использовалась твердофазная модель горения. В частности, для смесей типа $Ti + C$ применялась модель твердофазного горения с промежуточным жидким слоем [1–3]. Дальнейшим развитием представлений о процессе горения таких систем является конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) «безгазовых» систем [4], подтвержденная экспериментально в работах [5, 6]. Согласно ККМГ видимая скорость распространения фронта горения — это скорость движения слоя расплава. Движение расплава возникает за счет капиллярного давления, вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед слоем расплава и после него. При помощи ККМГ были объяснены высокие скорости горения многих СВС-составов; зависимость скорости горения от количества примесных газов, содержащихся в шихте; наличие максимума на зависимости скорости горения от плотности [7, 8]; увеличение скорости

горения при уменьшении диаметра небронированных образцов [9, 10] и смесей после термовакуумной обработки [11].

В соответствии с представлениями ККМГ изменение структуры пористой среды при переходе от порошковых к гранулированным смесям обеспечивает целый ряд преимуществ в процессе СВС. Экспериментальные исследования показали, что гранулированные смеси сохраняют высокую газопроницаемость как в процессе горения, так и после его завершения [12]. Применение гранулированных смесей при синтезе тугоплавких порошков позволяет стабилизировать процесс и фазовый состав продукта [13], который легче дробится до нужных фракций [14] по сравнению с продуктами горения порошковых шихт. В цитированных работах для грануляции в качестве связки использовался поливинилбутираль, который вследствие низкой температуры разложения ≈ 200 °С является газифицирующейся добавкой. Для облегчения процесса получения тугоплавких порошков методом СВС требуется понизить прочность продуктов горения. Этого можно добиться путем увеличения количества газифицирующейся связки. Однако влияние содержания связующего вещества, использован-

ного при изготовлении гранул, как на режим горения гранулированных смесей, так и на химический и фазовый составы продуктов горения до сих пор систематически не изучено.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния содержания поливинилбутирила (связующее вещество) на характеристики процесса горения и фазовый состав продуктов синтеза на примере гранулированных смесей Ti + C на основе титана разных марок, отличающихся скоростями горения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1. Известно, что отличие в морфологии частиц титана влияет на скорость и механизм СВС-смесей [15] и фазовый состав продуктов горения [14]. Для выяснения влияния марки порошка на горение в настоящей работе использовались порошки Ti марки ПТМ-БГ, ПТМ-МГ и отличающиеся морфологией частиц. Из этих порошков получали быстро и медленно горящие смеси Ti + C (смеси БГ и МГ соответственно).

При одинаковом химическом составе частицы порошков титана этих марок отличались размером и формой. Микрофотографии использованных порошков титана, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss, представлены на рис. 1.

Частицы Ti марки ПТМ-МГ были примерно в три раза крупнее (см. табл. 1), имели более плоскую форму с менее развитой поверхностью. Распределение частиц по размерам опре-

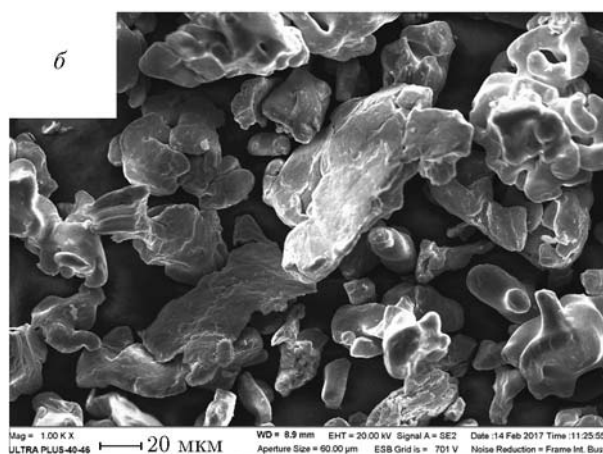
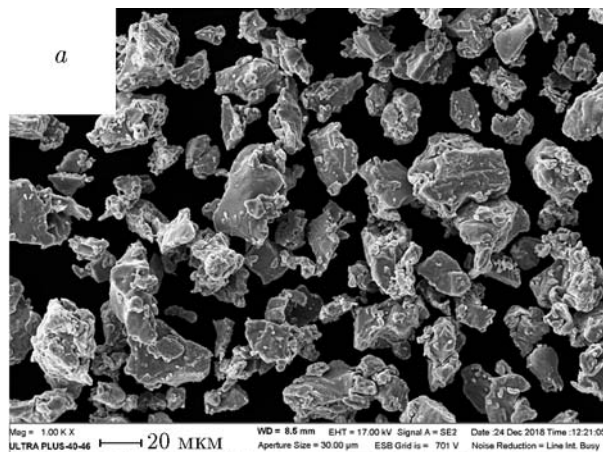


Рис. 1. Микрофотографии порошка титана ПТМ-БГ (а) и ПТМ-МГ (б)

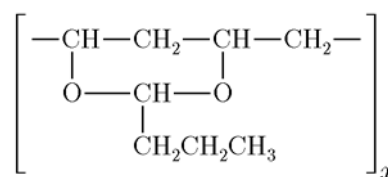


Рис. 2. Химическая формула звена поливинилбутирила

Таблица 1

Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 % (мас.)	до 90 % (мас.)
Титан	ПТМ-БГ	<34	<54
Титан	ПТМ-МГ	<105	<169
Сажа	П-803	<2.5	<4
Поливинилбутираль			
Спирт этиловый технический 95 %			

деляли на анализаторе частиц MicroSizer-201.

Экспериментальная установка и процедура изготовления гранул подробно описаны в работе [11]. В качестве связки использовался поливинилбутираль (ПВБ) ГОСТ 9439-85, его химическая формула приведена на рис. 2. Для изготовления гранул с различным содержанием связки порошковая смесь смешивалась с 4%-м или 10%-м раствором ПВБ в этиловом спирте. В данной работе применялись гранулы фракции 0.63 ÷ 1.6 мм.

Таблица 2

Скорости горения смесей Ti + C при различном массовом содержании связки

Условия эксперимента		u , мм/с				
		Быстро горящие смеси			Медленно горящие смеси	
		без ПВБ	0.9 % ПВБ	2.2 % ПВБ	0.9 % ПВБ	2.3 % ПВБ
		А	Б	В	Г	Д
1	Сток вверх открыт	69	85	155	20	25
2	Сток вверх закрыт	70	130	155	21	32
3	Стаканчик из металлической сетки	71	70	70	20	20

Для того чтобы исключить усадку несгоревшей части засыпки в процессе горения и получить стабильные результаты, перед каждым опытом образец продували потоком аргона. В части экспериментов, соответствующих условиям «сток вверх открыт», создавался дополнительный свободный объем над шихтой за счет газовой магистрали, величина которого ($\approx 25 \text{ см}^3$) значительно превышала свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе ($5 \div 7 \text{ см}^3$). В экспериментах, соответствующих условиям «сток вверх закрыт», дополнительный свободный объем отсутствовал.

Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического Си K_{α} -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. Для съемки быстро протекающих процессов горения использовалась камера SONY FDR AX-700 (скорость съемки $100 \div 250$ кадр/с), скорость фронта горения рассчитывалась путем покадровой обработки видеозаписей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводили с гранулированными стехиометрическими быстро горящими (БГ) и медленно горящими (МГ) смесями с разным содержанием ПВБ. Скорости горения, полученные при различных условиях экспериментов, приведены в табл. 2 и являются средними по данным 3–4 экспериментов, разброс значений при этом составлял не более 10 %.

В соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) при спутном потоке газообразных продуктов реакции (ПР) ПВБ макси-

мально возможная скорость горения u_f выражается следующим образом:

$$u_f = u_0 + \frac{G_g c_g}{c_s \rho_s}. \quad (1)$$

Здесь u_0 — скорость фронта горения в отсутствие потока газа (кондуктивная), G_g — массовый расход газа, ρ_g , c_g — плотность и удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ, c_s — удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s — насыпная плотность гранулированной смеси. Массовый поток газа можно выразить как $G_g = u_f \rho_b$, где ρ_b — масса связующего вещества в единице объема смеси. В экспериментальных исследованиях, обсуждаемых ниже, $\rho_b/\rho_s \approx 1 \div 2 \%$, т. е. отношение $\rho_b c_g / (c_s \rho_s)$ мало. Тогда выражение (1) можно преобразовать к виду

$$u_f = u_0 \left(1 + \frac{\rho_b c_g}{c_s \rho_s} \right). \quad (2)$$

Применим формулу (2) для оценки влияния количества связки на скорость горения смесей Ti + C. Считая, что удельная теплоемкость ПР ПВБ того же порядка, что и у азота (т. е. $c_g/c_s \approx 2$, $c_s = 560 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$), получаем, что второй член в выражении (2) мал (меньше экспериментальной ошибки определения скорости горения) и $u_f \approx u_0$. Таким образом, в соответствии с ТФГ наличие небольшого количества газифицирующейся добавки не должно оказывать существенного влияния на скорость горения гранулированной смеси.

Анализ экспериментальных данных из табл. 2 показывает, что скорость горения смесей БГ и МГ по-разному зависит от условий проведения эксперимента и содержания ПВБ. Прибавку скорости за счет потока ПР ПВБ

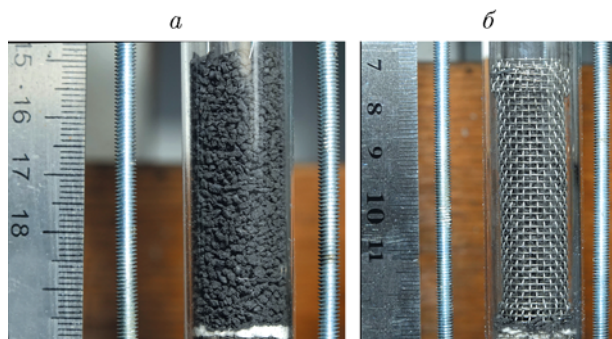


Рис. 3. Фотографии кварцевой трубки с гранулированной шихтой (а) и кварцевой трубки со стаканчиком из крупной сетки (б)

можно рассчитать, если экспериментально измерить u и u_0 . Для исключения влияния спутного потока газов на скорость горения гранулированная шихта засыпалась в стаканчик из металлической сетки диаметром 15 мм, который помещался внутрь кварцевой трубки диаметром 19 мм (рис. 3), что обеспечивало отвод газообразных ПР ПВБ в процессе горения в зазор между шихтой и кварцем (эксперименты 3). Стаканчик был изготовлен из стальной сетки с размером ячейки 1.1 мм (диаметр проволоки 0.36 мм, свободная поверхность 57 %) или 0.4 мм (диаметр проволоки 0.2 мм, свободная поверхность 45 %). Эксперименты показали, что скорость горения не зависит от размера ячейки сетки.

Скорость горения смеси БГ с содержанием ПВБ 0.9 % (мас.) в условиях 1 экспериментов равна 85 мм/с, а в условиях 3 — 70 мм/с, т. е. прибавка скорости ($u - u_0$) за счет газообразных ПР ПВБ составила примерно 15 мм/с. Сопоставление результатов экспериментов в условиях 1 и 2 для этой смеси показало, что скорость горения шихты данного состава в кварцевой трубке чувствительна к дополнительному отводу ПР ПВБ в газовую магистраль. В отсутствие стока газа вверх скорость горения возросла до $u = 130$ мм/с, а прибавка скорости $u - u_0$ — до 60 мм/с. Благодаря спутной фильтрации газообразных ПР ПВБ скорость возросла почти вдвое. Сопоставление данных результатов с оценками по формуле (2) позволяет сделать вывод о конвективном режиме горения гранулированной смеси БГ с содержанием ПВБ 0.9 %.

Для исследования влияния количества связки на горение аналогичные эксперименты были выполнены для гранулированной смеси

БГ с содержанием ПВБ 2.2 % (мас.). Результаты экспериментов приведены в табл. 2 (графа В). Оказалось, что скорость горения смеси с повышенным содержанием ПВБ ($u = 155$ мм/с) не зависела от того, есть ли возможность отвода газов в газовую магистраль. Прибавку скорости за счет потока ПР ПВБ при повышенном содержании ПВБ определяли так же, как и при низком содержании ПВБ в смеси. Полученное значение $u_0 = 70$ мм/с (см. табл. 2, серия В3) совпадает с измеренным при низком содержании ПВБ. Прибавка скорости за счет продуктов разложения ПВБ увеличилась до 85 мм/с, что превышает u_0 .

Для проверки предположения о том, что в экспериментах по сжиганию гранулированной шихты в стаканчиках из металлической сетки можно определить кондуктивную скорость горения, были выполнены следующие эксперименты. Грануляцию порошковой смеси Ti + C (БГ) проводили этиловым спиртом, не содержащим ПВБ. Отметим, что ввиду низкой прочности гранул, полученных таким образом, этот способ грануляции годится только для решения научных задач, так как при транспортировке и пересыпании гранулы разрушаются. Поскольку при сушке весь спирт испарялся, гранулы не содержали газифицирующей добавки (графа А в табл. 2). Такую смесь сжигали в условиях с перекрытой газовой магистралью «сток вверх закрыт». Измеренная скорость горения смеси без ПВБ составила 70 мм/с и совпала со значениями, полученными ранее в экспериментах с сетчатыми стаканчиками. Следовательно, эксперименты по сжиганию гранулированных смесей в стаканчиках из металлической сетки позволяют определить u_0 . На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость скорости горения смеси БГ от массового потока ПР ПВБ $G_g = u\rho_b$ в сравнении с расчетами по формуле (2).

Объяснить экспериментальную зависимость на рис. 4 можно в предположении реализации конвективного режима горения. Такой механизм горения в «безгазовых» гранулированных смесях был обнаружен при исследовании механизма СВС в системах Ti + xC в спутном потоке азота [12]. В конвективном режиме поток активного газа поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и из наблюдений в потоке инертного газа. Возникает вопрос, как же мо-

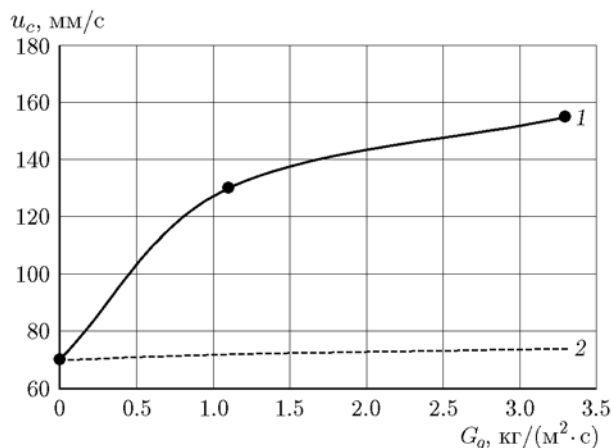


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (1) и расчетной по теории фильтрационного горения (2) скоростей горения смеси БГ от массового расхода ПР ПВБ

гут ПР ПВБ, разложение которого происходит при ≈ 200 °С, обеспечить воспламенение частиц титана, находящихся на поверхности гранул. Для ответа на него необходимо учитывать двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме.

Следуя [12], сравним время воспламенения гранулы в конвективном режиме и время ее тепловой релаксации для смеси БГ с содержанием ПВБ 0.9 % в условиях «сток вверх закрыт». Для того чтобы оценить время воспламенения гранулы t , разделим ее характерный размер $d = 1$ мм на определенное в экспериментах 2Б (см. табл. 2) значение скорости распространения фронта горения (скорости воспламенения) 130 мм/с:

$$t = d/u = 0.0077 \text{ с.} \quad (3)$$

Время тепловой релаксации гранулы

$$t_h = r^2/a = 0.25 \text{ с,} \quad (4)$$

где r — радиус частицы, a — температуропроводность (принимается равной 10^{-2} $\text{см}^2/\text{с}$ [16]).

Видно, что $t_h \gg t$; это значит, что гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Следовательно, волна горения в гранулированной системе является двумерной: по поверхности гранулы идет быстрая волна воспламенения фильтрующимся газом, которая запускает волну горения, распространяющуюся внутрь гранулы за счет взаимодействия титана и сажи [12]. На видеозаписи волна воспламенения воспринимается как движение фронта горения. За время t прохождения по

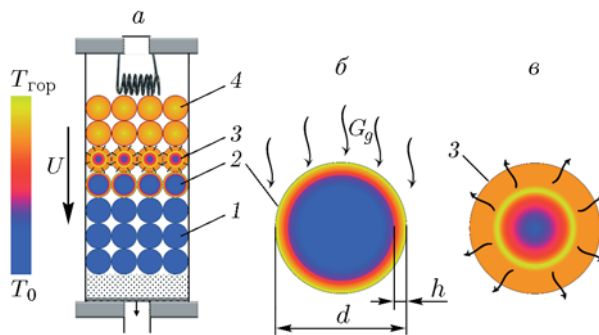


Рис. 5. Схема процесса горения в условиях «сток вверх закрыт» (а) и схемы разрезов гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в):

1 — исходные гранулы, 2 — гранулы во фронте воспламенения, 3 — горящие гранулы, 4 — сгоревшие гранулы; стрелками показаны направления движения ПР ПВБ, h — толщина прогреваемого слоя

грануле фронта воспламенения основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает нагреться и, следовательно, остается в исходном состоянии. При распространении волны горения внутрь гранулы, уже за фронтом воспламенения, ПВБ разлагается, газообразные продукты разложения нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная фильтрация) (рис. 5).

Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения аналогично тому, как это имеет место во внешнем потоке активного газа. Таким образом, для анализа конвективного горения гранулированных смесей, вызванного разложением ПВБ, можно пользоваться методом, предложенным в работе [17]. В соответствии с этим подходом скорость волны воспламенения определяется по формуле

$$u_c = d/t. \quad (5)$$

Учитывая соотношение времени тепловой релаксации гранулы и времени прогрева к моменту зажигания, для расчета времени нагрева поверхности гранулы потоком ПР ПВБ до температуры воспламенения T_{ign} воспользуемся моделью нагрева полубесконечного тела при граничных условиях третьего рода [18]:

$$\frac{T_{ign} - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \varphi(\omega). \quad (6)$$

Здесь T_g — температура горячего газа, T_0 — начальная температура гранулированной смеси, T_{ign} — температура поверхности гранулы

в момент воспламенения, табличная дополнительная функция ошибки

$$\varphi(\omega) = \exp(\omega^2)(1 - \operatorname{erf}(\omega)), \quad (7)$$

аргумент табличной функции

$$\omega = \sqrt{at}\alpha/\lambda, \quad (8)$$

α — коэффициент межфазного теплообмена, λ — теплопроводность смеси ($\lambda = 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [19]).

Зная T_g, T_0, T_{ign} , можно определить значение аргумента табличной функции ω , а затем время воспламенения t из формулы (8). Подстановка t в (5) дает выражение для скорости конвективного горения:

$$u_c = da(\alpha/\omega\lambda)^2. \quad (9)$$

В этой модели время воспламенения гранулы фильтрующимся газом t и, соответственно, скорость горения зависят не только от температуры горячего газа T_g (принимается равной температуре горения смеси), но и от температуры воспламенения T_{ign} . Коэффициент межфазного теплообмена α в соответствии с выводами [20, 21] линейно зависит от массового расхода газа G_g :

$$\alpha = FG_g c_g, \quad (10)$$

где F — слабо меняющаяся функция теплофизических характеристик, структуры пористой среды и критерия Прандтля. Из (9), (10) следует, что скорость горения в конвективном режиме квадратично зависит от расхода газа G_g .

Для анализа конвективного горения гранулированных смесей, вызванного разложением ПВБ, необходимо определить значение T_{ign} . В соответствии с [22] воспламенение может происходить при температуре плавления титана (1933 К) за счет реакции взаимодействия частиц титана с сажей или при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане (1155 К) за счет реакции взаимодействия частиц титана с ПР ПВБ. (Газообразные ПР ПВБ предположительно представляют собой смесь углеводородов с небольшим количеством водяного пара.) Для получения ответа на вопрос, при какой температуре происходит воспламенение поверхности гранул, сопоставим определенную в [22] зависимость скорости горения u_c гранулированной смеси Ti + C в потоке азота в конвективном режиме с экспериментальными данными из табл. 2.

Как показано в работе [23], чем меньше поток газа, тем более низкая температура воспламенения требуется для перехода в конвективный режим. Поэтому для сравнения брали смесь с минимальным содержанием ПВБ (0.9 %) и, соответственно, с минимальным потоком ПР ПВБ, для которых получен конвективный режим горения. При скорости горения $u = 130 \text{ мм}/\text{с}$ (см. табл. 2) и массе связующего вещества в единице объема смеси $\rho_b = 6.1 \text{ кг}/\text{м}^3$ массовый поток $G_g = u\rho_b$ газообразных продуктов разложения ПВБ равен $0.8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Для такого же массового потока азота скорость горения аналогичной гранулированной смеси Ti + C в конвективном режиме можно вычислить по формулам (6)–(9), используя зависимость межфазного теплообмена $\alpha(G_g)$ [22]. Полагая $T_g = 3300 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $T_{ign} = 1155 \text{ К}$, получаем $\omega = 0.35$, $u_c = 19.6 \text{ мм}/\text{с}$ (рис. 6, кривая 1). Более высокая скорость горения в потоке ПР ПВБ может быть связана с их более высокой удельной теплоемкостью c_g по сравнению с азотом. В соответствии с (9), (10) скорость горения квадратично зависит от удельной теплоемкости газа. Следовательно, корень квадратный из отношения скоростей горения при $G_g = 0.8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ дает отношение теплоемкости газообразных ПР ПВБ к теплоемкости азота $\sqrt{130/19.6} \approx 2.6$. Считая удельную теплоемкость азота равной $1215 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, получаем ее значение для ПР ПВБ $c_g \approx 3160 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Это значение теплоемкости ПР ПВБ качественно не меняет

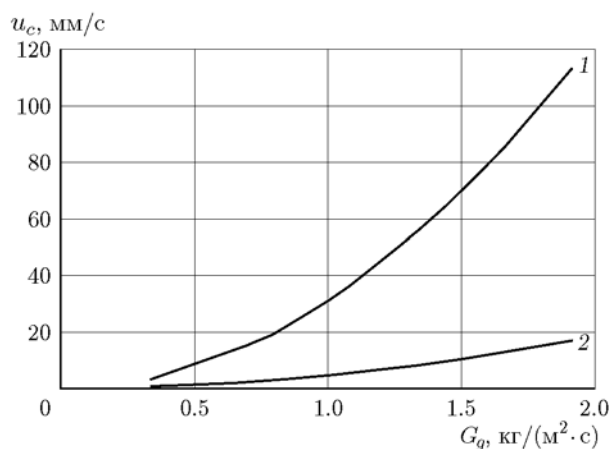


Рис. 6. Зависимость скорости горения смеси Ti + C в конвективном режиме от массового потока азота при $T_{ign} = 1155 \text{ К}$ (кривая 1) и $T_{ign} = 1933 \text{ К}$ (кривая 2)

оценку $u_f \approx u_0$, сделанную выше для кондуктивного режима горения по ТФГ (формула (2)).

Если бы ПР ПВБ не взаимодействовали с титаном, то воспламенение гранулы происходило бы при температуре плавления титана ($T_{ign} = 1933$ К), $\omega = 0.9$. В таком случае расчет u_c по формулам (6)–(9) с использованием тех же значений $\alpha(G_g)$ для расхода газа 0.8 кг/(м²·с) дал бы значение скорости горения в конвективном режиме 3 мм/с (см. рис. 6, кривая 2), что еще больше отличается от экспериментального (130 мм/с).

Таким образом, анализ экспериментальных результатов и проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что конвективный режим горения в потоке ПР ПВБ происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане (1155 К).

ВЛИЯНИЕ КОНДУКТИВНОЙ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

Эксперименты показали, что характер влияния количества связки на закономерности горения существенно зависит от кондуктивной скорости горения смеси u_0 . Скорости горения гранулированных смесей МГ оказались намного ниже, чем для смесей БГ в тех же условиях проведения эксперимента (см. табл. 2). Например, в условиях 1 скорости горения смеси МГ с ПВБ были в 4–5 раз ниже, чем для смеси БГ. Для смесей МГ с содержанием ПВБ 0.9 % скорость горения u практически не зависела от условий эксперимента, т. е. была равна u_0 , определенной в экспериментах с сетчатыми стаканчиками. Таким образом, горение смесей МГ с небольшим количеством ПВБ соответствует оценкам по формуле (2), т. е. происходит в кондуктивном режиме.

Для объяснения различия в закономерностях горения смесей БГ и МГ рассмотрим более детально процесс воспламенения гранулы горячим потоком ПР ПВБ. Стадии воспламенения предшествует стадия прогрева поверхностного слоя гранулы (см. рис. 5). Из-за низкой температуры разложения ПВБ связка в прогретом слое разлагается. Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности гранулы, замедляя ее нагрев. Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой порядка $h = a/u_0$. Для кондуктивной скорости

горения $u_0 = 70$ мм (смесь БГ) оценка дает глубину прогрева $h = 0.014$ мм, а для скорости горения $u_0 = 20$ мм/с (смесь МГ) $h = 0.05$ мм.

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля объема прогретого слоя равна $3h/r$. Тогда для воспламенения гранулы диаметром 1 мм необходимо прогреть меньше 10 % массы гранулы в смеси БГ и 30 % массы гранулы в смеси МГ. Поэтому для воспламенения этих смесей требуется разное время. Следует также учесть, что время действия спутного потока ПР ПВБ ограничено временем сгорания гранулы за фронтом воспламенения. Если основная масса горячих ПР ПВБ идет на создание зоны прогрева в грануле (как это имеет место в смеси МГ), то конвективный режим горения не реализуется.

Исходя из этого можно предположить, что если уменьшить долю вещества гранулы, которую необходимо прогреть, например, путем увеличения диаметра гранул и, соответственно, уменьшения соотношения h/r , то станет возможной реализация конвективного режима в медленно горящей смеси. Для проверки этой гипотезы была проведена серия экспериментов по горению гранулированных смесей МГ (содержание ПВБ 2.3 %, сток вверх закрыт) с увеличенным в два раза, с 1 до 2 мм, диаметром гранул. Скорость горения при этом практически не изменилась. Поджигание этой же смеси слоем быстро горящих гранул (содержание ПВБ 2.2 %) также не привело к реализации конвективного режима горения. Дальнейшие попытки увеличить содержание ПВБ в исходной смеси (до 3.6 %) привели к понижению наблюдаемой скорости горения до 27 мм/с. По-видимому, это связано с тем, что такое высокое содержание связки начинает оказывать заметное влияние на температуру горения (эффект разбавления смеси).

Оценим возможность зажигания в конвективном режиме гранулы теплом горячих ПР ПВБ. В стационарной волне горения имеет место следующее соотношение:

$$(T_g - T_{ign})u\rho_b c_g = (T_{ign} - T_0)u\rho_s c_s 3h^*/r. \quad (11)$$

Глубина слоя h^* , который может быть доведен до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, оказалась одинаковой для смесей БГ и МГ (не зависит от скорости горения u). Из сделанных выше оценок теплоемкости ПР ПВБ следует $c_g/c_s = 5.6$. Подстановка в (11) значений $T_g = 3300$ К, $T_{ign} = 1155$ К, $T_0 = 300$ К

дает $h^* = 54$ мкм при содержании ПВБ 2.3 % и $h^* = 21$ мкм при содержании ПВБ 0.9 %. Это значит, что в смесях БГ с содержанием связки 0.9 и 2.3 % тепла ПР ПВБ достаточно для выполнения необходимого условия воспламенения гранулы (прогрев слоя толщиной $h = 14$ мкм), что и обеспечивает реализацию конвективного режима горения. Напротив, в смеси МГ необходимо прогреть слой $h = 50$ мкм, и, так как $h^* < h$ при ПВБ 0.9 %, необходимое условие воспламенения гранул не выполняется, конвективный режим не реализуется. При содержании ПВБ 2.3 % в смеси МГ $h^* \approx h$. Однако в смесях МГ дополнительным препятствием перехода в конвективный режим горения является тот факт, что за фронт воспламенения попадает только часть ПВБ, которая не разложилась при создании прогретого слоя в грануле. В результате уменьшается величина ρ_b в левой части соотношения (11), а значит, и h^* .

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что необходимым условием для реализации конвективного режима в медленно горящей смеси является не только увеличенный размер гранул, но и большой спутный поток ПР ПВБ. Этого можно добиться, если организовать процесс горения таким образом, чтобы в формировании потока ПР ПВБ участвовали сразу несколько слоев гранул. Практическая возможность реализации конвективного режима в смеси МГ была показана при горении гранулированной смеси (размер гранул 1.7 мм, содержание ПВБ 0.9 %) в спутном потоке азота при массовом его расходе ≥ 1 кг/(м²·с) [24].

Рентгенофазовый анализ продуктов горения гранулированных смесей показал независимость фазового состава продуктов горения от содержания ПВБ и от марки титана: продукты синтеза содержат одну фазу — TiC.

ВЫВОДЫ

Обнаружен конвективный режим горения в гранулированных смесях Ti + C при спутной фильтрации газообразных продуктов разложения связующего вещества (поливинилбутирала) при его содержании 1 ÷ 2 % (мас.).

Установлено, что принципиальная возможность реализации конвективного режима за счет спутного потока ПР ПВБ зависит от скорости горения смеси в отсутствие потока газа через образец.

Показано, что в стационарной волне горения глубина слоя, который может быть доведен до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, не зависит от скорости фронта горения.

На основании экспериментального и теоретического анализа процесса горения сделан вывод о том, что воспламенение гранул в конвективном режиме происходит при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане (1 155 K).

Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить попадание поливинилбутирала за фронт воспламенения и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Varma A., Mukasyan A. S.** Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications // Korean J. Chem. Eng. — 2004. — V. 21, N 2. — P. 527–536.
2. **Manukyan K. V., Lin Y.-C., Rouvimov S., McGinn P. J., Mukasyan A. S.** Microstructure-reactivity relationship of Ti + C reactive nanomaterials // J. Appl. Phys. — 2013. — V. 113. — 024302. — <https://doi.org/10.1063/1.4773475>.
3. **Nersisyan H. H., Lee J. H., Ding J.-R., et al.** Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives // Prog. Energy Combust. Sci. — 2017. — V. 63. — P. 79–118. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>.
4. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
5. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г.** Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti + C) // Докл. АН СССР. — 2004. — № 1. — С. 72–76.
6. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б.** Закономерности горения смесей Ti + 0.5C и Ti + C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
7. **Varma A., Lebrat J.-P.** Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. — 1992. — V. 47, N 9–11. — P. 2179–2194.
8. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А.** О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 33–36.

9. Пономарев М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан — бор // Докл. АН. — 1995. — Т. 340, № 5. — С. 642–645.
10. Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // Хим. физика. — 1982. — Т. 1, № 2. — С. 260–264.
11. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа // Хим. физика. — 2017. — Т. 36, № 9. — С. 23–31. — DOI: 10.7868/S0207401X17090126.
12. 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.
13. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации $Ti + 2B$ на горение цилиндрических и ленточных образцов // Физика горения и взрыва — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 77–81. — DOI: 10.15372/FGV20150410.
14. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
15. 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 // Неорган. материалы. — 2019. — Т. 5, № 11. — С. 1169–1175. — DOI: 10.1134/S0002337X19110113.
16. 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.
17. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Конвективный режим горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$. Область существования и основные закономерности // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 57–62. — DOI: 10.15372/FGV20190307.
18. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М.: Вышш. шк., 1967.
19. Касацкий Н. Г., Филатов В. М., Найбороденко Ю. С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1991. — С. 63.
20. Гольдшттик М. А. Процессы переноса в зернистом слое. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.
21. 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.
22. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Экспериментально-теоретический метод расчета условий реализации конвективного режима горения // Хим. физика. — 2019. — Т. 38, № 3. — С. 24–29. — DOI: 10.1134/S0207401X19030063.
23. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G. Coflow combustion in granulated $Ti + xC$ mixtures: Boundary conditions for convection-driven wave propagation // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2019. — V. 28, N 3. — P. 183–186. — DOI: 10.3103/s1061386219030129.
24. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Abzalov N. I. Combustion of granulated $Ti-C$ blends: Influence of granule size // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2020. — V. 29, N 2. — P. 126–127. — DOI: 10.3103/s1061386220020090.

Поступила в редакцию 25.03.2020.

После доработки 08.09.2020.

Принята к публикации 13.10.2020.