

УДК 621.762, 536.46

**НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОВЕДЕНИЮ ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЁННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ni+Al)–(Ti+C)****Член-корреспондент РАН М. И. Алымов, Б. С. Сеплярский\*,  
Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина**

Поступило 11.01.2019 г.

Впервые для проведения сопряжённых термических реакций в процессах самораспространяющегося температурного синтеза (СВС-процессах) вместо порошковых применены гранулированные смеси. В этом случае скорость теплообмена между донором и акцептором практически не зависит от размера шихты, а определяется лишь размером гранул. Поэтому преимуществом использования гранулированной смеси является возможность масштабирования процесса, оптимизированного в лабораторных условиях, без изменения его характеристик и свойств целевого продукта синтеза. Гранулированная шихта состояла из смеси гранул Ni+Al (акцептор) и Ti+C (донор), отличающихся скоростью и температурой горения. Установлено, что воспламенение акцепторных гранул Ni+Al происходит во фронте горения. Показано, что использование гранулированных смесей для проведения сопряжённых термических реакций позволяет получать продукты горения в виде легко разрушаемого образца, в котором возможно выделение целевого продукта, даже если температура плавления продукта взаимодействия акцепторной смеси меньше адиабатической температуры горения.

*Ключевые слова:* СВС, синтез горением, гранулированные смеси, термически сопряжённые реакции.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5652487145-48>

**ВВЕДЕНИЕ**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) относится к классу процессов, реализующихся за счёт внутренних энергетических ресурсов, обусловленных протеканием экзотермической реакции между реагирующими веществами. Если исходная смесь не способна самостоятельно гореть, используются так называемые сопряжённые процессы, когда тепло, необходимое для одной химической реакции, поставляется другой, более экзотермической. Использование метода термического сопряжения применительно к СВС слоевых порошковых смесей предложено в работах А.Г. Мержанова [1, 2]. При стандартном варианте использования термического сопряжения в СВС-процессах, когда образец из акцепторной смеси окружён слоем донорной смеси, масштабирование процесса ведёт к возникновению ряда сложностей. Так, возрастание размеров акцепторного слоя требует соответствующего увеличения размеров донорного, что влечёт за собой проблемы с обеспечением равномерности поджига и прогрета слоёв с резким возрастанием времени теплообмена между ними и, как следствие, появлением неоднородности глубины превращения

акцепторной смеси. Если в исходных веществах содержатся газообразные примеси, то при увеличении размеров слоёв будут наблюдаться трудности с отводом выделяющихся в процессе горения примесных газов, что может привести к разрушению слоевых образцов и ухудшению условий теплообмена [3].

Простое увеличение количества относительно тонких чередующихся слоёв донорной и акцепторной смесей ведёт к чрезмерному усложнению технологического процесса. Необходимо также принять во внимание возможное плавление компонентов смесей и их взаимное проникновение на границе раздела донорной и акцепторной шихт, что может вызвать проблемы с последующим разделением слоёв.

Указанных недостатков лишён вариант химической печи, в котором используется смесь гранул разного состава, где гранулы одного состава — акцепторы, а другие, приготовленные из более экзотермической смеси — доноры [4–9]. В этом случае скорость теплообмена между донором и акцептором практически не зависит от размера шихты, а определяется лишь размером гранул. Поэтому преимуществом использования гранулированной смеси является возможность масштабирования процесса, оптимизированного в лабораторных условиях, без изменения его характеристик и свойств целевого продукта синтеза.

*Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова  
Российской Академии наук*

*\*E-mail: seplb1@mail.ru*

Целью данной работы является изучение закономерностей и механизма горения составных гранулированных смесей, где в качестве донора используется быстро горящая смесь Ti+C, а в качестве акцептора — медленно горящая смесь Ni+Al.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве термически сопряжённой системы была выбрана смесь, состоящая из гранул Ti+C (донор) и Ni+Al (акцептор). Адиабатические температуры горения смесей, рассчитанные по программе THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo>), составляют 3290 К для смеси Ti+C и 1912 К для смеси Ni+Al. В ряде экспериментов гранулы Ni+Al заменялись на инертные гранулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со схожими характеристиками. Используемые в работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1.

Методика гранулирования смесей и экспериментальная установка описаны в [3]. Скорость распространения фронта горения определялась путём кадровой обработки видеозаписи процесса горения. Для получения шихты, состоящей из гранул разного состава, гранулы Ti+C и Ni+Al в необходимом соотношении смешивались вручную в течение 15 мин. Фотография основного элемента рабочей установки — кварцевой трубки с гранулированной смесью (Ni+Al)+(Ti+C) и поджигающей подсыпкой из гранул Ti+C сверху показана на рис. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были определены параметры горения каждой из гранулированных смесей Ti+C и Ni+Al. Результаты экспериментов показали, что скорость горения смеси Ni+Al примерно в 7 раз меньше скорости горения смеси Ti+C: 3 и 22 мм/с соответственно.

В экспериментах по горению составной смеси (Ni+Al)+(Ti+C) стабильное распространение фронта горения наблюдалось при повышении содержания донорной смеси Ti+C в шихте до 60% в объёмных

Таблица 1. Исходные вещества и материалы

Вещество	Марка	Размеры частиц, мас. %	
		до 50	до 90
Титан	ПТМ-1	< 105 мкм	< 169 мкм
Сажа	П-803	< 2,5 мкм	< 4 мкм
Алюминий	АСД-4	< 11 мкм	< 16 мкм
Никель	ПНЭ-1	< 43 мкм	< 51 мкм
Аргон	1 сорт (99,987%)		
Азот	1 сорт (99,987%)		

4%-й спиртовой раствор поливинилбутирала SD-4



Рис. 1. Внешний вид смеси, состоящей из гранул Ti+C (более тёмные) и Ni+Al (более светлые) с поджигающей подсыпкой Ti+C сверху.

долях, что соответствует составу 54%(Ni+Al) : 46%(Ti+C) в массовых долях. Средняя скорость горения такой шихты составила 12,5 мм/с. Таким образом, скорость горения гранулированной смеси Ni+Al намного ниже, чем скорости горения и смеси Ti+C, и составной смеси. Учитывая это, можно предположить, что в смешанной гранулированной шихте (Ni+Al)–(Ti+C) во фронте реакции гранулы Ni+Al ведут себя как инертные частицы, т.е. воспламеняются и сгорают уже после прохождения видимого фронта горения.

Для проверки этого предположения гранулы Ni+Al в шихте были заменены на инертные гранулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> такого же размера и в том же массовом соотношении 54%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/46%(Ti+C). Эксперименты показали, что такая смесь не способна к горению, что позволяет сделать вывод, что в термически сопряжённой гранулированной смеси (Ni+Al)+(Ti+C) зажигание гранул Ni+Al происходит во фронте горения. Для визуализации процесса взаимодействия

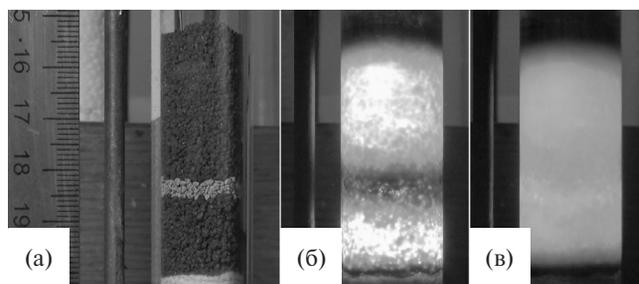
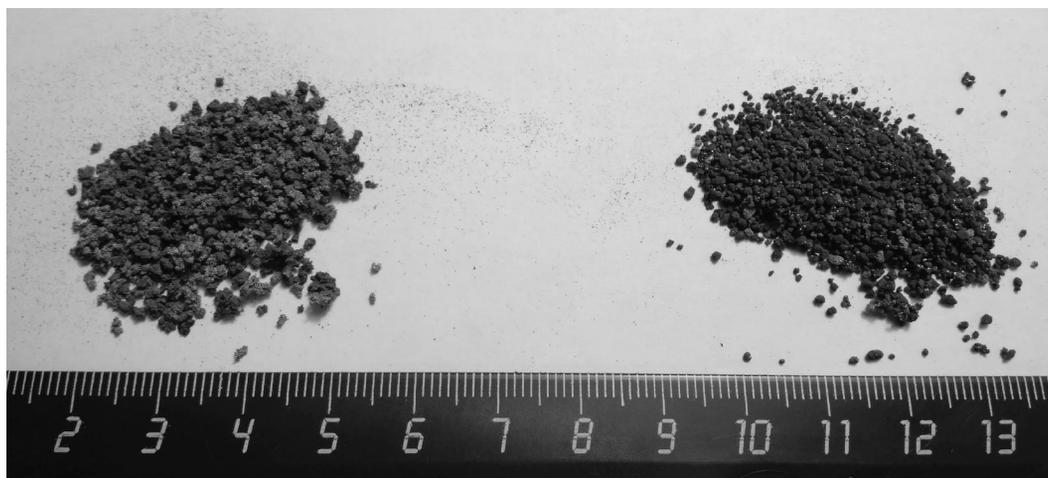


Рис. 2. Внешний вид гранулированной слоевой системы: а — исходный образец, б — сразу после прохождения фронта горения, в — через 5 с после прохождения фронта горения.



**Рис. 3.** Внешний вид разделённых продуктов горения составной гранулированной смеси. Слева — продукты горения Ti+C, справа — Ni+Al.

гранул из различных смесей засыпка из смеси Ti+C разделялась слоем гранул Ni+Al толщиной в 3 мм (~3 частицы) (рис. 2), затем инициировалась волна горения. Покадровый анализ видеосъемки показал, что скорости горения слоёв в пределах ошибки экспериментов совпадают со скоростями горения соответствующих шихт из гранул Ti+C и Ni+Al. Значит, время задержки зажигания слоя гранул Ni+Al крайне мало, что подтверждает наше предположение о воспламенении гранул Ni+Al во фронте горения.

Светимость слоя из гранул Ni+Al непосредственно после окончания горения заметно отличалась от светимости слоёв из гранул Ti+C (рис. 2), и можно было определить время, за которое светимость образца стала одинаковой. Время выравнивания температур слоёв донорной и акцепторной смесей оказалось равным 4–5 с, что существенно меньше времени остывания всего образца. В шихте из перемешанных гранул (Ni+Al)+(Ti+C) время выравнивания температуры гранул донорной и акцепторной смеси определяется только размерами гранул и характеристиками внутреннего теплообмена. Это обеспечивает эффективность использования энергии донорной смеси при горении термически сопряжённой гранулированной смеси.

Важно отметить, что продукты горения составной смеси (Ni+Al)+(Ti+C) не спекались, образец легко разделялся на отдельные гранулы вручную (рис. 3). Этот результат необычен тем, что расчётная адиабатическая температура горения составной смеси (2518 К) намного превышает температуру плавления NiAl стехиометрического состава (1912 К) и следовало ожидать его растекания по гранулам TiC. В наших экспериментах гранулы после горения не спекались и их удалось разделить по цвету (рис. 3). По-

видимому, это результат того, что карбид титана не смачивается никелидом алюминия.

Таким образом, проведённые исследования термически сопряжённой гранулированной смеси 54%(Ni+Al)/46%(Ti+C) показали, что использование гранулированных смесей для проведения сопряжённых термических реакций позволяет получать продукты горения в виде легко разрушаемого образца. Экспериментально определённое время выравнивания температур донорной и акцепторной смесей оказалось существенно меньше времени остывания всего образца, что указывает на возможность масштабирования процесса, оптимизированного в лабораторных условиях, без изменения его характеристик и свойств целевого продукта синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
2. Мерджанов А.Г. // ДАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 489–492.
3. Вадченко С.Г., Балихина Н.Т., Кванин В.Л. // Физика горения и взрыва. 2002. № 4. С. 53–58.
4. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. // Физика горения и взрыва. 2013. № 5. С. 55–63. DOI: 10.1134/S0010508213050079.
5. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Вадченко С.Г. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 6. С. 51–59. DOI: 10.15372/FGV20160606.
6. Скобельцов В.П., Сеплярский Б.С., Лазунин И.А., Харитонов Е.В., Болдов В.В. Способ получения карбида титана. А.С. СССР. 1988. № 1462702.
7. Seplyarsky B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Abzalov N.I. // Adv. Materials and Technol. 2017. № 4. P. 22–28. DOI: 10.17277/amt.2017.04.pp.022-028.

8. Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Цыбульник Ю. В. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 6. С. 87–88.
9. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Int. J. Self Propagating High Temperature Synthesis. 2017. V. 26. № 2. P. 134–136.

## A NEW APPROACH TO PERFORMING THERMALLY COUPLED PROCESSES BY THE EXAMPLE OF A GRANULAR MIXTURE (Ni+Al)–(Ti+C)

Corresponding Member of the RAS **M. I. Alymov, B. S. Seplyarskii,  
R. A. Kochetkov, T. G. Lisina**

*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received January 11, 2019

For the first time, thermally coupled SHS processes in granulated mixture were experimentally investigated. Mixtures of Ni+Al and Ti+C granules differ in combustion rate and temperature. It has been established that ignition of Ni+Al acceptor granules occurs in the combustion front. It is shown that the use of granular mixtures allows to obtain combustion products in the form of easily destructible sample. Release of the target product turned possible, though the melting point of the product of acceptor mixture interaction is less than the adiabatic temperature of combustion.

*Keywords:* SHS, granulated mixtures, thermally coupled reactions.