

УДК 621.762 : 621.777 + 620.178.15 + 544.45
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42

Влияние механической активации и параметров горения на СВС-компактирование карбида титана

© 2021 г. Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН),
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 25.10.20 г., доработана 03.02.21 г., подписана в печать 05.02.21 г.

Аннотация: Представлены результаты исследования по получению методом СВС-компактирования плотного карбида титана. Выявлено, что использование механически активированной реакционной смеси порошков титана и сажи позволяет получить образцы карбида титана с максимальной относительной плотностью 95 %. Особенностью настоящей работы является то, что механическую активацию компонентов и смешивание смеси Ti + C проводили в шаровой мельнице. Исследовано влияние технологических параметров на характеристики горения и структуру консолидированного карбида титана. Установлено, что для получения высокоплотного карбида титана необходимым условием является реализация режима высокоскоростного горения реакционной смеси. Показано, что скорость и температура горения сильно зависят от размеров, массы и плотности шихтовых прессовок. При увеличении диаметра (20–58 мм) и массы (10–70 г) прессованных образцов из смесей с активированными реагентами скорость горения менялась от 10 до 100 см/с, а температура горения – от 2200 до 3100 °С. Показано влияние давления подпрессовки (прикладываемое на стадии горения) на скорость и температуру процесса горения: скорость резко снижается от 100 до 10 см/с в интервале давлений 0–10 МПа, а температура монотонно уменьшается от 3000 до 2000 °С при давлении 0–40 МПа. Предложен механизм высокоскоростного горения реакционной смеси титана и сажи, в котором важным фактором является образование радиальных (продольных) трещин в образцах, спрессованных из механически активированной смеси. Они обеспечивают распространение раскаленных примесных газов и инициирование экзотермической реакции в объеме образца.

Ключевые слова: механическая активация, шаровая мельница, СВС-прессование, скорость и температура горения, консолидированный TiC.

Богатов Ю.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8).
E-mail: xxbroddy@gmail.com.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Для цитирования: Богатов Ю.В., Щербаков В.А. Влияние механической активации и параметров горения на СВС-компактирование карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 34–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42.

Effect of mechanical activation and combustion parameters on titanium carbide SHS compaction

Yu.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia

Received 25.10.2020, revised 03.02.2021, accepted for publication 05.02.2021

Abstract: The paper presents the results of a study on the dense titanium carbide production by SHS compaction. It is shown that the use of a mechanically activated reaction mixture of titanium and carbon black powders makes it possible to obtain titanium carbide samples with a maximum relative density of 95 %. A feature of this research is that the mechanical activation of components and Ti + C mixture stirring were carried out in a ball mill. The study covers the influence of process parameters on the combustion properties and structure of the consolidated titanium carbide. It was found that the high-speed reaction mixture combustion is an essential condition for dense titanium carbide production. It was shown that the burning rate and temperature strongly depend on

the size, mass and density of charge compacts. With an increase in the diameter (20–58 mm) and weight (10–70 g) of compacts made of mixtures with activated reagents, the burning rate varied from 10 to 100 cm/s, and the burning temperature varied from 2200 to 3100 °C. An influence of the pre-pressing pressure (applied at the combustion stage) on the burning rate and temperature was shown: the burning rate sharply decreases from 100 to 10 cm/s at pressures between 0 and 10 MPa, and the combustion temperature decreases monotonically from 3000 to 2000 °C at pressures between 0 and 40 MPa. A high-speed combustion mechanism was proposed for the titanium and carbon black reaction mixture where the formation of radial (longitudinal) cracks in compacts pressed from the mechanically activated mixture is an important factor. These cracks ensure the propagation of incandescent impurity gases and the exothermic reaction initiation in the sample volume.

Keywords: mechanical activation, ball mill, SHS pressing, burning rate and temperature, consolidated TiC.

Bogatov Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). Email: xbroddy@gmail.com.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

For citation: Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A. Effect of mechanical activation and combustion parameters on titanium carbide SHS compaction. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 34–42 (In Russ.). DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-34-42).

Введение

Перспективным способом получения твердых и износостойких материалов на основе тугоплавких соединений является использование метода СВС-компактирования [1]. Способ включает:

- приготовление реакционной смеси порошков металлов и неметаллов;
- формование шихтовой заготовки, которую помещают в пресс-форму;
- экзотермическое взаимодействие реагентов, инициируемое тепловым импульсом;
- прессование горячего конечного продукта.

Сформировавшаяся зона реагирования самопроизвольно распространяется по образцу в виде волны горения. В течение короткого времени (секунды) реакционная смесь порошков превращается в условиях силового СВС-компактирования в тугоплавкий материал, обладающий высокими твердостью и износостойкостью [2].

Полученные материалы называют «синтетическими твердыми инструментальными материалами» (СТИМ) [3]. Многочисленные работы посвящены исследованию влияния состава реакционных смесей и режимов СВС-компактирования на закономерности формирования микроструктуры и физико-механических характеристик твердосплавных материалов на основе тугоплавких соединений и металлической связи. Наиболее изучены процессы горения и структурообразования в системах Ti—C—Ni, Ti—C—B и Ti—B [4–6]. Полученные результаты обобщены в монографиях и обзорах [7–9].

Изготовление методом СВС-компактирования однофазных консолидированных тугоплавких

материалов представляет значительные трудности. Основная причина — низкая пластичность синтезированного продукта из-за значительной разницы между температурой горения и температурой плавления тугоплавких соединений. Чтобы уменьшить остаточную пористость тугоплавкого материала, необходимо повысить температуру горения и пластичность целевого продукта.

Настоящая работа посвящена получению методом СВС-компактирования плотного карбида титана. В качестве объекта исследования выбрана система Ti—C. Адиабатическая температура ее горения, рассчитанная на основе термодинамических данных, соответствует температуре плавления карбида титана [9, 10]. Это указывает на то, что система Ti—C обладает достаточным запасом химической энергии, необходимой для получения методом СВС-компактирования плотного карбида титана. Максимальная температура горения порошковых реакционных смесей ниже адиабатической температуры горения из-за теплоотвода в дисперсную среду и корпус пресс-формы. Чтобы сократить потери тепла, необходимо увеличить скорость горения реакционной смеси, используя режимы активированного смешивания порошков титана и сажи. Перспективность использования механической активации (МА) компонентов реакционных смесей для получения тугоплавких соединений и сплавов на их основе показана в работах [11–13].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов активированного сме-

шения на свойства реакционной смеси порошков титана и сажи стехиометрического состава, а также параметров СВС-компактирования на характеристики горения и степень консолидации карбида титана.

1. Методика эксперимента

Реакционные смеси стехиометрического состава готовили с использованием порошков титана марки ПТМ и сажи П804Т. Исходные частицы титана имеют дендритную форму и гладкую поверхность, а сажа представляет собой агрегаты, состоящие из частиц углерода [14].

Смеси готовили в шаровой мельнице объемом 2 дм³ при скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров — сталь ШХ15, диаметр — 20 мм. Для приготовления смесей использовали как исходные, так и предварительно активированные порошки.

В реакционной смеси стехиометрического состава сажа занимает объем в несколько раз больше, чем титан, и при смешивании в шаровой мельнице размоленные тела воздействуют на сажу в большей степени, чем на титан. Поэтому порошок титана предварительно механически активировали в шаровой мельнице при массовом соотношении шихты и шаров $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$ в течение 45 ч. Процесс МА сажи проводили при смешивании с порошком титана при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1 : 15$ в течение 20 ч. В ходе активированного смешивания агломераты разрушаются, а удельная поверхность сажи увеличивается.

Режимы смешивания и характеристики реакционных смесей представлены в табл. 1. Смесь 1 состоит из исходных порошков титана и сажи ($\text{Ti} + \text{C}$), смесь 2 — из предварительно активированного порошка титана и исходного порошка сажи ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$), а смесь 3 — из активированных порошков титана и сажи ($\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}_{\text{МА}}$).

Таблица 1. Режимы смешивания и характеристики смесей

Table 1. Stirring modes and properties of mixtures

№ смеси	Состав	$M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$	Θ_0	$K_{\text{обж}}$
1	Ti + C	1 : 3	0,28	2,2
2	Ti _{МА} + C	1 : 3	0,29	2,0
3	Ti _{МА} + C _{МА}	1 : 15	0,30	1,8

Коэффициент обжата образцов, спрессованных из смесей 1—3 массой 20 г в пресс-форме диаметром 30 мм при давлении 20 МПа, рассчитывали по формуле

$$K_{\text{обж}} = \Theta / \Theta_0,$$

где Θ_0 — насыпная плотность смеси, Θ — плотность прессованного образца. Величина $K_{\text{обж}}$ позволяет оценить прочность прессовок: чем она выше при одинаковом давлении прессования, тем прочнее прессовка [15].

Для количественной характеристики приготовленных смесей измеряли насыпную плотность (Θ_0) по ГОСТ 19440-94 и плотность после утряски ($\Theta_{\text{утр}}$) по ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85). Полученные значения усредняли по результатам 3—5 проб. Для расчета относительной плотности спрессованных образцов использовали значения плотности титана (4,5 г/см³), сажи (1,8 г/см³) и теоретической плотности смеси Ti + C (3,46 г/см³) [14]. Изменение плотности после утряски определяли следующим образом:

$$\Delta\Theta_{\text{утр}} = (\Theta_{\text{утр}} - \Theta_0) / \Theta_0.$$

Экзотермический синтез и консолидацию карбида титана осуществляли в пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм. Исходный образец помещали внутрь пресс-формы в окружении дисперсного теплоизолятора (SiO_2) [1]. Исследовали образцы диаметром 20—58 мм, спрессованные до относительной плотности 0,5—0,65. Максимальную температуру (T_r) и среднюю скорость горения (U_r) измеряли с помощью термопарной методики [16]. В экспериментах использовали вольфрам-рениевые термопары диаметром 200 мкм, расстояние между которыми зависело от диаметра прессовок и составляло 10—45 мм. Спаи термопар устанавливали внутри образцов в зависимости от их толщины на глубине 1—5 мм. Сигналы термопар регистрировали с помощью аналого-цифрового преобразователя с частотой 1 кГц и записывали в памяти компьютера. Параметры горения усредняли по результатам не менее 3 измерений. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Реакцию горения инициировали вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса усилием 160 т. В экспериментах использовали двухстадийный режим квазиизостатического сжатия: на стадии горения (экзотермического синтеза) к образцу прикладывали

давление $P_1 = 0\text{--}50$ МПа и выдерживали 1 с, а на стадии консолидации — $P_2 = 100$ МПа и $\tau = 3$ с.

Плотность образцов TiC определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Микроструктуру и фазовый состав образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения UltraPlus («Carl Zeiss», Германия) и дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», Россия) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Микроструктуру образцов TiC исследовали с помощью методик количественной металлографии [17]. Средний размер зерен ($R_{\text{ср}}$) оценивали методом хорд при выборке не менее 150 зерен.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Режимы смешивания и характеристики реакционных смесей

Изменение формы частиц и их кристаллической структуры при активированном смешивании порошков металлов и неметаллов в шаровых мельницах оказывают существенное влияние на формование и прочность шихтовых заготовок. Технологические характеристики смесей после смешивания и активации определяют их способность к формованию и уплотнению. На рис. 1 представлены зависимости насыпной плотности (Θ) и изменения плотности после утряски ($\Delta\Theta_{\text{утр}}$) для образцов смеси $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$ от времени смешивания ($t_{\text{см}}$)

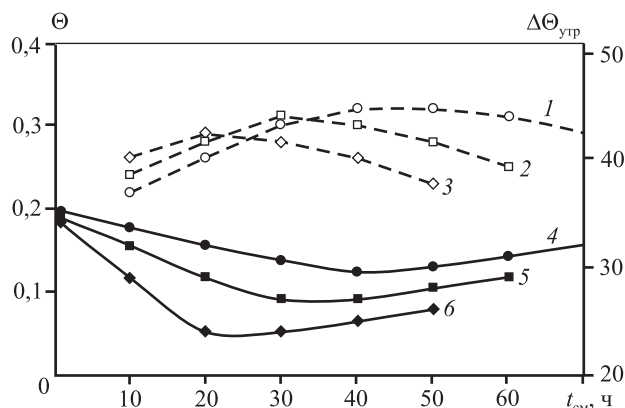


Рис. 1. Зависимости насыпной плотности (1–3) и изменения плотности после утряски (4–6) смеси $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$ от времени смешивания при $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:3$ (1, 4), $1:8$ (2, 5) и $1:12$ (3, 6)

Fig. 1. Dependences of bulk density (1–3) and tap density variation (4–6) for the $\text{Ti}_{\text{МА}} + \text{C}$ mixture on stirring time at $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}} = 1:3$ (1, 4), $1:8$ (2, 5) and $1:12$ (3, 6)

при различной массе размольных тел ($M_{\text{шр}}$). Видно, что они имеют вид экстремальных кривых. Значения Θ_0 и $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ зависят от соотношения $M_{\text{шх}}/M_{\text{шр}}$. Чем выше интенсивность воздействия размольных тел, тем за меньшее время достигаются максимальные значения насыпной плотности и минимальные — $\Delta\Theta_{\text{утр}}$. При этом уменьшаются их абсолютные значения.

Поскольку в смесях $\text{Ti} + \text{C}$ стехиометрического состава объем сажи в несколько раз превышает объем титанового порошка, то технологические характеристики смесей в основном определяются свойствами сажи. Для оценки изменения структуры сажи воспользуемся литературными данными [18–20], в которых исследовано влияние МА на свойства технического углерода. В этих работах при описании сложной структуры сажи используются термины «агломерат», «агрегат» и «частица».

Агломераты размером 1,0–1,5 мкм образованы из агрегатов (300–500 нм), которые состоят из сросшихся частиц углерода (40–100 нм). После МА в планетарной мельнице агломераты сажи размером 1,0–1,5 мкм уменьшаются до 300–500 нм. Можно предположить, что при приготовлении смеси порошков титана и сажи в шаровой мельнице происходит аналогичный процесс измельчения сажи, в результате чего увеличивается Θ_0 и уменьшается $\Delta\Theta_{\text{утр}}$.

Уплотнению порошковых смесей под действием собственного веса препятствуют арки, образованные агломератами сажи, которые разрушаются при виброуплотнении (утряске). С увеличением времени и интенсивности воздействия размольных тел величина $\Delta\Theta_{\text{утр}}$ уменьшается. Это связано с разрушением агломератов, уменьшением масштаба структурных составляющих, увеличением удельной поверхности и, соответственно, реакционной способности сажи. Из недостатков активированного смешивания следует отметить снижение прочности прессованных образцов.

2.2. Закономерности горения реакционных смесей

Зависимости скорости (U_r) и температуры горения (T_r) от диаметра (d) и массы (m) прессованных образцов представлены на рис. 2. Видно, что при увеличении d скорость горения образца, спрессованного из смеси 1, возрастает до 15 см/с, из смеси 2 — более 80 см/с, а из смеси 3 — более 100 см/с. При этом температура горения для всех смесей при увеличении диаметра прессовок также растет. По-

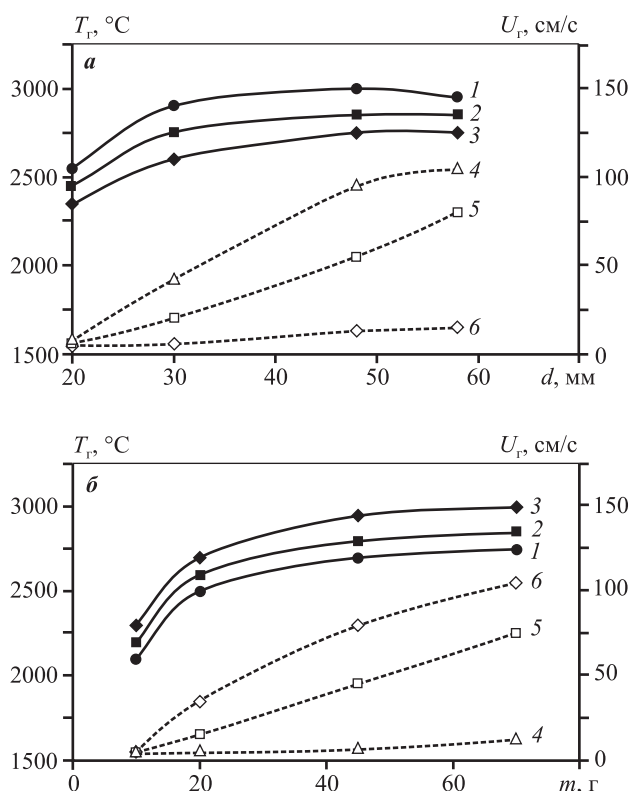


Рис. 2. Зависимости максимальной температуры (1–3) и средней скорости (4–6) горения от диаметра (а) и массы (б) образцов, спрессованных из смесей $Ti + C$ (1, 4), $Ti_{MA} + C$ (2, 5) и $Ti_{MA} + C_{MA}$ (3, 6) $h = 10,5 \div 11,0$ мм, $d = 58$ мм, $\Theta = 0,5 \div 0,53$

Fig. 2. Dependences of the maximum temperature (1–3) and average rate (4–6) of combustion on the diameter (а) and weight (б) of samples pressed from mixtures $Ti + C$ (1, 4), $Ti_{MA} + C$ (2, 5) and $Ti_{MA} + C_{MA}$ (3, 6) $h = 10.5 \div 11.0$ mm, $d = 58$ mm, $\Theta = 0.5 \div 0.53$

лученные результаты показали, что в большей степени геометрические размеры (диаметр d и высота h) влияют на параметры горения образцов, спрессованных из активированных смесей.

На рис. 3 представлены зависимости средней скорости (U_r) и максимальной температуры горения (T_r) от плотности образцов, спрессованных из активированной смеси 3 ($Ti_{MA} + C_{MA}$). Видно, что максимальные их значения у образца массой 20 г меньше, чем у образца массой 70 г. В первом случае максимальные параметры горения достигаются при относительной плотности 0,53, а во втором — при $\Theta = 0,57$. Это обусловлено более интенсивным отводом тепла из образца с меньшей массой/толщиной.

На рис. 4 представлены зависимости средней скорости и максимальной температуры горения

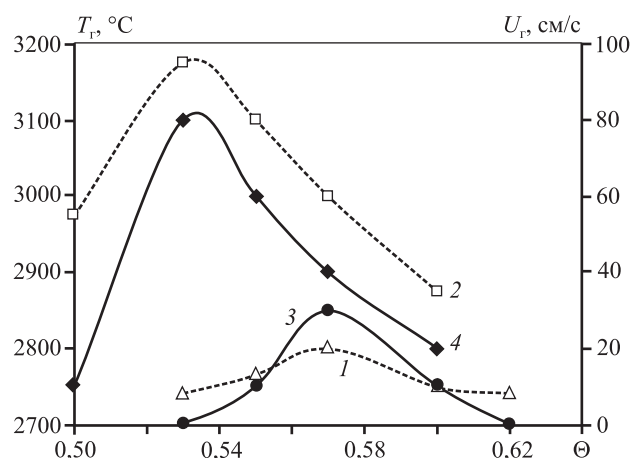


Рис. 3. Зависимости средней скорости (1, 2) и максимальной температуры (3, 4) горения образцов диаметром 58 мм, спрессованных из смеси $Ti_{MA} + C_{MA}$, от относительной плотности. Масса образцов $m = 20$ г (1, 3) и 70 г (2, 4)

Fig. 3. Dependences of the average rate (1, 2) and maximum temperature (3, 4) of combustion for samples 58 mm in diameter pressed from the $Ti_{MA} + C_{MA}$ mixture on relative density. Sample masses are $m = 20$ g (1, 3) and 70 g (2, 4)

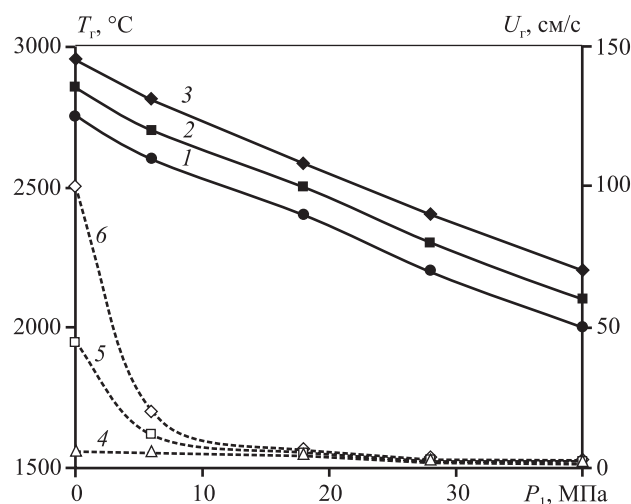


Рис. 4. Зависимости максимальной температуры (1–3) и средней скорости (4–6) горения образцов, спрессованных из смесей $Ti + C$ (1, 4), $Ti_{MA} + C$ (2, 5) и $Ti_{MA} + C_{MA}$ (3, 6), от давления подпрессовки на стадии горения $d = 58$ мм, $m = 50$ г, $\Theta = 0,5 \div 0,53$

Fig. 4. Dependences of the maximum temperature (1–3) and average rate (4–6) of combustion for samples pressed from mixtures $Ti + C$ (1, 4), $Ti_{MA} + C$ (2, 5) and $Ti_{MA} + C_{MA}$ (3, 6) on pre-pressing pressure at the combustion stage $d = 58$ mm, $m = 50$ g, $\Theta = 0.5 \div 0.53$

образцов диаметром 58 мм, спрессованных из смесей 1–3, от давления подпрессовки (P_1), прикладываемого к пресс-форме с образцом на стадии горения. Видно, что при его увеличении до 10 МПа средняя скорость горения резко уменьшается от 100 до 10 см/с, а при $P_1 > 10$ МПа она снижается плавно — от 10 до 5 см/с. Максимальная температура горения с ростом давления подпрессовки от 0 до 40 МПа также падает с 3000 до 2000 °С.

2.3. Характеристики консолидированных образцов TiC

Влияние режимов активированного смешивания реакционной смеси на эффективность консолидации конечного продукта изучали на образцах диаметром 30 мм и массой 25 г. В табл. 2 представлены данные о влиянии способов приготовления и относительной плотности (Θ) реакционных смесей на параметры горения (U_r и T_r) и относительную плотность (Θ_{TiC}) образцов TiC. Результаты экспериментов показали, что при горении смеси 1 относительная плотность карбида титана составляет 82 %, из смеси 2 — 93 %, а из смеси 3 — 95 %.

Таким образом, при использовании активированной реакционной смеси титана и сажи увеличиваются температура, скорость горения и относительная плотность карбида титана. По данным рентгенофазового анализа полученные образцы содержат стехиометрический карбид титана.

Наибольший средний размер частиц TiC ($R_{cp} = 6,7$ мкм) формируется при горении неактивированной смеси 1, а минимальный — при горении смеси 3 ($R_{cp} = 3,5$ мкм) [14]. Таким образом, повышение температуры и скорости горения активированных смесей приводит не только к увеличению плотности, но и к уменьшению размера частиц карбида титана.

Структурообразование при получении карбида титана методом СВС-компактирования исследовано в работах [14, 21], где рассмотрено влияние температуры горения на размер карбидных зерен.

3. Обсуждение результатов

Эффективность консолидации тугоплавких материалов, получаемых методом СВС-прессования, зависит от температуры (T_r) и скорости (U_r) горения реакционной смеси порошков [22]. Изменяя геометрические размеры образца, можно снизить интенсивность теплоотвода и увеличить максимальную температуру конечного продукта.

Из теории гетерогенного горения известно, что величина U_r зависит от мощности химического тепловыделения и теплопроводности исходного образца [9]. Представленные в настоящей работе результаты показали, что значительное (на порядок) увеличение скорости горения было получено при горении механически активированной реакционной смеси порошков (см. табл. 2).

В ходе активированного смешивания в металлических частях образуются трещины, а также дефекты в кристаллической решетке. Это обеспечивает увеличение скоростей диффузии и экзотермического взаимодействия реагентов. Важно отметить, что на температуру и скорость горения активированной реакционной смеси титана и сажи существенное влияние оказывает приложенное к образцу давление подпрессовки (на стадии горения). Наибольшая величина $U_r \approx 100$ см/с достигается в отсутствие давления подпрессовки, а при его увеличении более 15 МПа скорость горения активированных смесей уменьшается до 2–3 см/с.

На рис. 5 представлены фотографии изломов образцов, полученных при горении активированной смеси 3 и исходной смеси 1. Видно, что в первом случае толщина образца увеличилась в 1,5 раза, а во втором — она не изменилась. Очевидно, что увеличение толщины образца обусловлено воздействием выделяющихся в волне горения примесных газов. Анализ результатов исследований, касающихся выделяющихся при горении реакционных смесей Ti + C примесных газов, наиболее полно представлен в работе [23]. Учитывая, что при горе-

Таблица 2. Параметры горения и характеристики образцов TiC

Table 2. Combustion parameters and properties of TiC samples

№ смеси	Состав	Θ	U_r , см/с	T_r , °С	R_{cp} , мкм	Θ_{TiC} , %
1	Ti + C	0,55	6,0	2650	6,7	82
2	Ti _{MA} + C	0,55	30	2850	3,9	93
3	Ti _{MA} + C _{MA}	0,50	100	3000	3,5	95

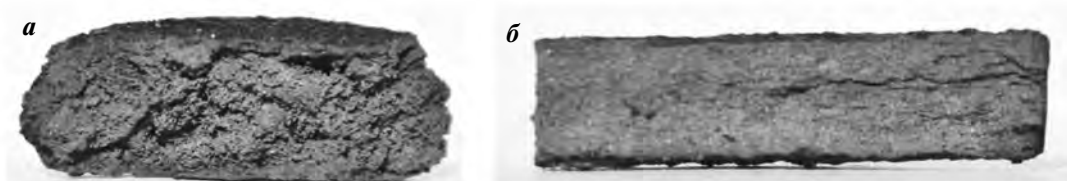


Рис. 5. Фотографии изломов образцов, полученных при горении активированной смеси $Ti_{MA} + C_{MA}$ (а) и неактивированной смеси $Ti + C$ (б) без компактирования

$d = 58$ мм, $\Theta = 0,55$, $m = 50$ г, $P_1 = 0$

Fig. 5. Fracture patterns of samples obtained during activated $Ti_{MA} + C_{MA}$ (a) and non-activated $Ti + C$ (b) mixture combustion without compaction

$d = 58$ mm, $\Theta = 0.55$, $m = 50$ g, $P_1 = 0$

нии активированной и неактивированной смесей выделялось равное количество примесного газа, то степень расширения зависела как от прочности прессованных образцов, так и от интенсивности выброса газообразных продуктов из объема прессовок, т.е. от скорости горения.

Выше отмечалось, что прочность образца, спрессованного из активированной смеси, меньше, чем из исходной (см. значения $K_{обж}$ в табл. 1). Поэтому примесный газ в большей степени расширяет образец, спрессованный из активированной смеси. Прочность и плотность шихтовых прессовок при одинаковом давлении прессования снижаются при увеличении размеров и массы/толщины образцов, что приводит к росту макродефектов в объеме прессовок. Увеличение размеров и массы прессовок также приводит к повышению количества выбрасываемых из объема образцов газов, что также способствует увеличению их размеров после сгорания.

Образование в прессованных образцах расщелинных трещин, параллельных распространению фронта горения, обусловлено как свойствами порошковой смеси, так и условиями одностороннего прессования [15]. Результаты исследований, представленные в [4], показали, что поперечные трещины снижают, а продольные — увеличивают скорость горения образца, спрессованного из смеси порошков титана и сажи.

Возможны 2 механизма увеличения скорости горения, обусловленные образованием продольных трещин. Первый — связан с заполнением трещин горячим примесным газом, который нагревает и воспламеняет реакционную смесь. Быстрое распространение горячего газа по радиальным трещинам может обеспечить объемное воспламенение и высокую скорость горения. Реализация

этого способа ограничена низкой теплоемкостью примесного газа. При недостатке переносимого газом тепла реакционная смесь не будет воспламеняться. Однако в пользу этого механизма может служить тот факт, что при высокой скорости горения (100 см/с) происходит выброс не только газообразных продуктов, но и вместе с ними частиц сажи, наличие которых фиксируется на поверхности образцов после сгорания. Поэтому с увеличением скорости выброса из объема прессовок раскаленных примесных газов в их составе появляются твердые частицы углерода. Они вместе с газообразными продуктами перемещаются по трещинам (каналам) внутри прессовки, осуществляя контактное высокотемпературное взаимодействие между частицами титана и углерода, инициируя объемную реакцию карбидизации.

Второй механизм связан с растеканием расплавленных частиц титана. Этот способ также может обеспечить необходимые условия теплопереноса. Важно отметить, что образование продольных трещин будет создавать условия для направленного растекания расплавленных частиц титана в слое сажи, которое экспериментально исследовалось ранее [24]. Показано, что расплавленный титан растекается только по поверхности трещин, образовавшихся при расширении образца под действием примесных газов.

Необходимым условием высокоскоростного режима горения смесей $Ti + C$ является механоактивирование титанового порошка, которое может приводить к снижению температуры воспламенения смесей за счет накопления структурных дефектов [12, 25]. По результатам наших исследований скорость горения прессовок из смеси, содержащей активированную сажу, составляет 5–10 см/с и незначительно отличается от скорости

горения смеси без МА. Однако дополнительная активация сажи также приводит к увеличению скорости горения до более 100 см/с. Этот эффект достигается за счет измельчения структурных составляющих сажи при МА.

Другими условиями высокоскоростного режима горения являются образование макродефектов, расслоенных трещин по всему объему прессовок вследствие ухудшения уплотняемости и прессуемости МА-смесей, а также сама схема синтеза в «песчаной» пресс-форме. Наличие дисперсной среды вокруг горящей в высокоскоростном режиме прессовки обеспечивает кратковременное повышение давления выделяющихся раскаленных газов, необходимое для проникновения во внутренние слои и инициирования основной реакции карбидизации в объеме образцов.

Предложенный механизм горения смеси порошков титана и сажи подтверждается экспериментальными результатами. Выше было показано, что увеличение давления приводит к уменьшению скорости горения. В рамках рассматриваемого механизма прикладываемое на стадии горения давление подпрессовки препятствует распространению фронта горения по радиальным трещинам, что уменьшает скорость и температуру горения.

Для более детального обоснования механизма высокоскоростного горения активированной смеси порошков титана и сажи необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Исследовано влияние механоактивации смесей Ti + C стехиометрического состава и параметров синтеза на характеристики горения и структуру карбида титана. Показано, что высокоплотный карбид титана может быть получен при осуществлении высокоскоростного режима горения механически активированной реакционной смеси порошков титана и сажи. Для обеспечения высокой скорости горения необходимым условием является МА титанового порошка, а дополнительным — МА сажи.

Предложен механизм горения с аномально высокой скоростью, обусловленный образованием в прессованных шихтовых образцах радиальных трещин (каналов), по которым раскаленные примесные газы могут проникать во внутренние слои спрессованных образцов и инициировать реакцию карбидизации по всему объему.

Литература/References

1. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *Int. J. SHS*. 2008. Vol. 17. P. 242—265.
2. Мержанов А.Г., Ратников В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И., Энман В.К., Богородский Е.С., Шифрин Я.А., Горячев Н.С., Рябин А.И., Сурнин Б.Н. Твердый материал: А.с. No. 824677 (СССР). 1978.
Merzhanov A.G., Ratnikov V.I., Borovinskaya I.P., Dubovitsky F.I., Enman V.K., Bogorodsky E.S., Shifrin Ya.A., Goryachev N.S., Ryabin A.I., Surnin B.N. Solid material. Author's certificate No. 824677 (USSR). 1978 (In Russ.).
3. Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Рогачев А.С., Питюлин А.Н., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Закономерности формирования структуры твердых инструментальных материалов в процессе СВС-компактирования. *Инженерно-физический журнал*. 1992. Т. 63. No. 5. С. 558—576.
Levashov E.A., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S., Pityulin A.N., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Regularities of the formation of the structure of solid tool materials in the process of SHS-compaction. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 1992. Vol. 63. No. 5. P. 558—576 (In Russ.).
4. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Уч. пос. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Advanced materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: Izd. Dom MISIS, 2011 (In Russ.).
5. Xinghong Zhang, Xiaodong He, Jiecai Han, Wei Qu, Kvanin V.L. Combustion synthesis and densification of large-scale TiC—xNi cermets. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 183—187.
6. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion synthesis and thermal stress analysis of TiC—Ni functionally graded materials. *J. Mater. Synt. Proces.* 2000. Vol. 8. No. 1. P. 29—34.
7. Tavazze G.F., Shteinberg A.S. Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis. Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35205-8.
8. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердо-пламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Solid-flame combustion. Moscow: Torus Press, 2007 (In Russ.).
9. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.

- Merzhanov A.G.* Solid flame combustion. Chernogolovka: ISMAN, 2000 (In Russ.).
10. *Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide. Obtaining, application, properties. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
11. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.* Forced SHS compaction of Ti—B blends: Influence of mixing conditions and sample mass. *Int. J. SHS*. 2020. Vol. 29. No. 2. P. 100—103. DOI: 10.3103/S106138622002003X.
12. *Manukyan Kh.V., Ya-Cheng Lin, Rouvimov S., McGinn P.J., Mukasyan A.S.* Microstructure-reactivity relationship of Ti+C reactive nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. Art. 024302. DOI: 10.1063/1.4773475.
13. *Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delongu F., Cocco G., Munir Z.A.* Role mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5227—5230.
14. *Богатов Ю.В., Щербаков В.А., Ковалев И.Д.* Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 38—46. DOI: 10.17073/1997-308X-2021-1-38-46.
Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A., Kovalev I.D. The effect of titanium-carbon mixture mechanical activation on SHS pressing parameters and consolidated titanium carbide microstructure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 38—46 (In Russ.).
15. *Купарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
Kiparisov S.S., Libenson G.A. Powder metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
16. *Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А.* Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана. *Перспективные материалы*. 2020. No. 3. С. 50—60. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-50-60.
Bogatov Yu.V., Barinov V.Yu., Shcherbakov V.A. The effect of the morphology of titanium powders on the SHS parameters and the structure of compact titanium diboride. *Perspektivnyye materialy*. 2020. No. 3. P. 50—60 (In Russ.).
17. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. Уч. пос. М.: Металлургия, 1976.
Saltykov S.A. Stereometric metallography. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
18. *Шадрин Н.В., Капитонов Е.А.* Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. *Перспективные материалы*. 2014. No. 8. С. 50—55.
Shadrinov N.V., Kapitonov E.A. Effect of carbon black activation on the properties of nitrile butadiene rubber. *Perspektivnyye materialy*. 2014. No. 8. P. 50—55 (In Russ.).
19. *Dick J.S.* (Ed.) Rubber technology. Compounding and testing for performance. Munich, Cincinnati: Hanser Publ., 2001.
20. *Ивановский В.И.* Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004.
Ivanovsky V.I. Carbon black. Processes and apparatuses. Omsk: LLC «Tehuglerod», 2004 (In Russ.).
21. *Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н.* Влияние особенностей процесса СВС на структуру компактного карбида титана. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 7. С. 76—78.
Bogatov Yu.V., Levashov E.A., Pityulin A.N. The influence of the features of the SHS process on the structure of compact titanium carbide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991. No. 7. P. 76—78 (In Russ.).
22. *Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Штейнберг А.С.* Макрокинетика процесса СВС-компактирования. *Инженерно-физический журнал*. 1992. Т. 63. No. 5. С. 583—592.
Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Steinberg A.S. Macrokinetics of the SHS-compaction process. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 1992. Vol. 63. No. 5. P. 583—592 (In Russ.).
23. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for material synthesis. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2014.
24. *Щербаков В.А.* Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения. *Докл. Академии наук*. 1996. Т. 347. No. 5. С. 645—648.
Shcherbakov V.A. Dispersion of a refractory reagent in a gasless combustion wave. *Doklady Akademii nauk*. 1996. Vol. 347. No. 5. P. 645—648 (In Russ.).
25. *Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R.* Reactivity of mechanoactivated Ni—Al blends. *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21 No. 2. P. 104—109.