



СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ PROCEEDINGS

**Международная конференция «СВС-50»,
приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия
«Явление волновой локализации
автотормозящихся твердофазных реакций...»**

**The International Conference
Dedicated to the 50th Anniversary of
Self-Propagating High Temperature Synthesis
(SHS-50)**

**20 – 21 ноября, 2017,
Черноголовка, Россия**

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science

Russian Academy of Sciences

&

Russian Foundation for Basic Research



**The International Conference
Dedicated to the 50th Anniversary of
Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-50)**

**November 20 – 21, 2017
Chernogolovka, Russia**

**PROCEEDINGS
СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

**Международная конференция «СВС-50»,
приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия
«Явление волновой локализации
автотормозящихся твердофазных реакций...»**

**20 – 21 ноября, 2017,
Черноголовка, Россия**

Программный Комитет Председатель:	В.Н. Санин (Россия)
Члены Программного комитета:	Е.А. Левашов (Россия), А.С. Мукасян (США), А.С. Рогачев (Россия), А.М. Столин (Россия), В.И. Юхвид (Россия), О.О. Лиханова (Россия)
Компьютерная верстка:	О.В. Амелина

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ Международной конференции «СВС-50», приуроченной к 50-летию юбилею научного открытия метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – Черноголовка, ИСМАН – 2017 г. – 241 стр.

ISBN 978-5-91845-080-2

ИСМАН, Черноголовка, Московская область

CONTENT

ИСМАН – СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ <i>М.И. Алымов</i>	11
IGNITION AND COMBUSTION OF W-TEFLON-AL MIXTURES <i>M.I. Alymov, S.G. Vadchenko, I.S. Gordopolova</i>	17
ALUMINUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH SHS NANOPARTICLES <i>A.P. Amosov, A.R. Luts, Yu.V. Titova</i>	18
GENERALIZATION OF SHS ON HETEROGENEOUS FILTRATIONAL CATALYSIS <i>I.G. Assovskiy</i>	20
LOW FRICTION NANOCOMPOSITE COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING OF SHS TARGETS <i>A.V. Bondarev, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, D.V. Shtansky</i>	22
NUCLEAR AND CHEMICAL REACTIONS BY SHS: ENERGETIC ESTIMATION, X-RAYS, COMBUSTION PRODUCTS <i>A.A. Gromov, A.V. Sergienko, A.M. Gromov</i>	23
20 FROM 50 GLORIOUS YEARS: DENSE COMPOSITES VIA REACTIVE FORGING – PRESSURE ASSISTED THERMAL EXPLOSION MODE OF SHS <i>E.Y. Gutmanas, I. Gotman</i>	25
SYNTHESIS OF Mo₂NiB₂ AND Mo₂FeB₂ HARD ALLOYS BY COMBINED CENTRIFUGAL CASTING-SHS PROCESS. <i>D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, V.I. Yukhvid, B. Derin, O. Yucel</i>	27
CAST Ni-Cr-W ALLOY PRODUCED BY SHS: STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES <i>D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, Yu.R. Kolobov, S.S. Manokhin</i>	29
SHS-PRODUCED Co-Cr-Fe-N-Mn-Al-C CAST HIGH-ENTROPY ALLOY: MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES CONTROL BY THERMO-MECHANICAL TREATMENT <i>D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, V.I. Yukhvid, N.D. Stepanov, S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev</i>	31
SYNTHESIS OF CERAMIC, METALLIC AND CERAMETALLIC NANOMATERIALS BY SOLUTION COMBUSTION METHOD <i>A.A. Khort, K.B. Podbolotov, V.I. Romanovski, R.V. Golovach, D.N. Sokolov, N.Y. Sdobnyakov</i>	33
A NEW SYNTHESIS PATHWAY FOR MOLYBDENUM CARBIDE NANOPOWDER BY SOLUTION COMBUSTION <i>Hasmik Kirakosyan, Khachik Nazaretyan, Sofiya Aydinyan, Manvel Tumanyan, Suren Kharatyan</i>	35

DIFFUSION-BARRIER PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF SUPERHARD TiAlSiCN-BASED FILMS OBTAINED BY PVD USING SHS-CATHODES <i>Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, K.A. Kuptsov, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov</i>	37
COMPARATIVE STUDY OF THE Zr-B-(N), Zr-Si-B-(N), AND Zr-Al-Si-B-(N) HARD COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING OF SHS-TARGETS <i>Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, N.V. Shvindina, A.V. Bondarev, N.S. Kozlova, E.A. Levashov</i>	38
MAX-BASED MATERIALS PREPARED BY SHS <i>Jerzy Lis and Rafał Chlubny</i>	39
COMPOSITE DISPERSION HARDENING MATERIALS BASED ON TITANIUM CARBIDE <i>O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina</i>	41
BIOMEDICAL APPLICATIONS OF SHS-PRODUCTS <i>A.I. Omelchenko, E.M. Kasianenko, Yu.M. Alexandrovskaya, P.Yu. Gulyaev, M.K.Kotvanova, S.S. Pavlova</i>	42
SYNTHESIS AND CONSOLIDATION OF COMPOSITES BASED ON TiB₂ AND ZrB₂ WITH CERAMIC BINDER <i>V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadanov</i>	43
PROGRESS IN SCIENCE AND PRACTICE OF SHS AND SOME NEW UNSOLVED PROBLEMS <i>A.S. Shteinberg</i>	44
PHENOMENA OF INTERFACIAL SPONTANEOUS CHEMICAL REACTIONS IN DIAMOND BASED COMPOSITE MATERIALS <i>D.A. Sidorenko, P.A. Loginov, E.A. Levashov</i>	45
REGULARITIES AND MECHANISMS OF AUTOWAVE SYNTHESIS OF ALUMINUM AND CHROMIUM OXYNITRIDES (Al-Cr-O-N) <i>S.L. Silyakov, P.A. Miloserdov, V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid</i>	46
COMBUSTION SYNTHESIS OF SiAlON CERAMICS: ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS. <i>K.L. Smirnov</i>	47
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN Bi-LAYERED (Ti-Al)/(Ni-Al) SYSTEM <i>A.E. Sytshev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, N.V. Sachkova</i>	48
EXOTHERMIC RISER SLEEVES: AN INDUSTRIAL APPLICATION OF METALLOTHERMIC REDUCTION <i>Onuralp Yücel, Ahmet Turan, K. Can Candeğer</i>	50

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕАГЛОМЕРАЦИИ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ <i>Е.Н. Авдеенко, А.А. Зайцев, Е.А. Левашов</i>	51
СВС-ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ «ОКСИД МЕТАЛЛА – КАЛЬЦИЙ – АЗОТ» <i>А.Н. Аврамчик, Б.Ш. Браверман, Ю.М. Максимов, Л.Н. Чухломина, З.С. Ахунова, О.Г. Крюкова, К.А. Болгару</i>	53
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВС γ-AlON <i>Т.Г. Акопджанян, С.И. Рупасов, И.П. Боровинская, Е.А. Левашов</i>	54
РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ, СТИМУЛИРОВАННОЕ ИССЛЕДОВАНИЯМИ СВС ПРОЦЕССОВ <i>А.П. Алдушин</i>	55
РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ СВС ВДОЛЬ НИТИ ПРИ ЭКРАНИРОВАНИИ ЛУЧИСТЫХ ТЕПЛОПOTЕРЬ <i>А.П. Алдушин</i>	57
ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ <i>М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, А.Г. Гнедовец, В.А. Зеленский, А.С. Устюхин, В.С. Шустов</i>	59
ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСИ ВОЛЬФРАМА С ТЕФЛОНОМ И ДОБАВКАМИ АЛЮМИНИЯ <i>М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.С. Гордополова</i>	61
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-КИСЛОРОД-АЗОТ <i>М.И. Алымов, А.В. Галахов, В.А. Зеленский</i>	62
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПИРОФОРНОСТЬ И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Ni <i>М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский</i>	64
УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ <i>М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.С. Гордополова, И.В. Сайков</i>	66
ЭФФЕКТ ЛЕГИРОВАНИЯ СКАНДИЕМ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ <i>Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Д.М. Икорников, В.Н. Санин, Н.В. Сачкова</i>	67
ДАВЛЕНИЕ СО СДВИГОМ В ПРОЦЕССАХ СВС <i>П.М. Бажин</i>	68

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ТРЁХСЛОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr+CuO+LiF)-(LiF)-(Zr+BaCrO₄+LiF) <i>В.Ю. Баринов, С.Г. Вадченко, В.В. Просянюк, И.С. Суворов, С.В. Гильберт</i>	70
СВС КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПИРОХЛОРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ДОЛГОЖИВУЩИХ ОТХОДОВ <i>Т.В. Баринова, И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.Ю. Баринов</i>	72
ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН <i>А.Н. Батқал, Г.К. Темирланова, Р.Г. Абдулкаримова</i>	74
АНАЛИЗ ПОВЫШЕННОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ <i>А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Н.И. Мухина, Е.В. Петров</i>	76
ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ МЕХАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ, КАК ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ <i>В.Н. Борщ, В.А. Артюх, С.Я. Жук</i>	79
СВС-ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ <i>В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид</i>	82
ВЛИЯНИЕ ЗАЗОРА НА ГОРЕНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СМЕСИ Ti+2B <i>С.Г. Вадченко, О.Д. Боярченко</i>	86
ГОРЕНИЕ ЛЕНТ ИЗ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ <i>С.Г. Вадченко</i>	87
СИНТЕЗ МАХ ФАЗЫ Ti₂AlC С ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СТАДИЕЙ ПРИ ГОРЕНИИ СИСТЕМЫ: TiO₂ – Mg – Al – C <i>В.И. Вершинников, Д.Ю. Ковалёв</i>	89
ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ МА-СВС В СИСТЕМЕ Ta-Si-C <i>С. Воротыло, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов</i>	91
СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ <i>А.В. Галахов, М.И. Алымов, В.А. Зеленский</i>	93
ДЕТОНАЦИОННО-ПОДОБНЫЕ СВС ПРОЦЕССЫ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ОКИСЛИТЕЛЬ-ГОРЮЧЕЕ <i>А.Ю. Долгобородов</i>	95

ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ <i>А.В. Долматов, И.В. Милюкова, А.Э. Алиев, Д.В. Санников</i>	97
ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ПОДВОДЕ ЭНЕРГИИ <i>В.П. Ефремов</i>	99
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВНЕШНЕМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ <i>В.П. Ефремов, М.Ф. Иванов, А.Д. Киверин</i>	102
ТЕПЛОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО И МИКРОАЛМАЗОВ <i>Е.И. Закатилова, В.П. Ефремов</i>	105
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ Si_3N_4 И КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4-MgO МЕТОДОМ СВС. <i>В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян</i>	108
ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ <i>С.А. Зелепугин, О.В. Иванова, А.С. Зелепугин</i>	110
СВС ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ <i>М.Х. Зиатдинов</i>	111
НАПЛАВКА МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $Mo_2NiB_2 / \alpha Ni$, $MoFeV / \alpha Fe$ НА ОСНОВЫ ИЗ СПЛАВОВ Fe и Ti МЕТОДОМ ЦЕТРОБЕЖНОЙ СВС - МЕТАЛЛУРГИИ <i>Д.М. Икорников, В.Н. Санин, В.И. Юхвид</i>	114
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ В УСЛОВИЯХ СВС <i>О.К. Камынина, С.Г. Вадченко, А.С. Шукин, И.Д. Ковалев</i>	116
МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОПРОЧНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Р.Д. Капустин</i>	118
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ ПРОТЕКАНИИ СВС В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ <i>А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов, В.Д. Китлер, В.Г. Саламатов</i>	120
СПЕКАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРУЕМОГО НАГРЕВА <i>А.Г. Князева, Е.Н. Коростелева, О.Н. Крюкова, В.В. Коржова, Г.О. Данковцев</i>	122

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ СВС СОСТАВОВ <i>П.М. Кришеник, С.В. Костин, С.А. Рогачев</i>	123
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКУРСОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПРИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ <i>М.В. Крыжанов, В.М. Орлов</i>	125
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ СПЛАВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ТИТАНА <i>О.Н. Крюкова, А.Г. Князева</i>	127
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ <i>А.Е. Кудряшов, Е.А. Левашов</i>	128
НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ УЗКОФРАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВ И ГРАНУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ <i>В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А.Г. Бодян, Е.А. Левашов</i>	130
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСО- И ЖАРОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ЭП 718 ПРИ ПРИМЕНЕНИИ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Cr-Al-Si-W И Mo-Si-W <i>Д.Н. Лебедев, А.Е. Кудряшов, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов</i>	132
ВКЛАД СВС В СОЗДАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ <i>Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, В.В. Курбаткина, С. Воротыло, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский, В.И. Вершинников, В.Н. Санин</i>	134
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ В МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ Fe-Co-Ni, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ <i>П.А. Логинов, Д.А. Сидоренко, У. А. Жасай, А. А. Бошанов, Е.А. Левашов</i>	137
СВС-ФТОРФЛОГОПИТ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ <i>В.Э. Лорян, А.Р. Качин</i>	139
КОМПЛЕКСНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al-10%TiC, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СВС В РАСПЛАВЕ <i>А.Р. Луц, С.И. Шпилов, А.Д. Рыбаков</i>	141

ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ НА IN-SITU ПРОЦЕСС СВС НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al-10%TiC, ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА <i>А.Р. Луц, С.И. Шпилов, А.Д. Рыбаков</i>	143
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОМСКОМ НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ <i>Ю.М. Максимов</i>	145
ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ <i>А.Ю. Малахов, И.В. Сайков, Л.Б. Первухин</i>	147
СВС – МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА Al₂O₃ - Cr₂O₃ x ZrO₂ <i>П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова</i>	150
СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ХРОМА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ <i>П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, О.М. Милосердова</i>	151
ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ ФРОНТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА <i>Н.И. Озерковская, К.Г. Шкадинский</i>	153
СИНТЕЗ ОДНОФАЗНЫХ УЛЬТРОТУГОПЛАВКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТАНТАЛА <i>Е.И. Пацера, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, С.А. Воротыло, Н.А. Кочетов</i>	154
УДАРНО-ВОЛНОВОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ СВС-СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>О.Л. Первухина, И.В. Сайков</i>	155
СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ БОРИДНО-СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТВЕТСТВЕННЫХ УЗЛОВ РКТ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОТОКОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГАЗА <i>Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, И.В. Яцюк, В.И. Вершинников, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов</i>	157
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГОРЕНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ <i>К.Б. Подболотов, А.Т. Волочко</i>	159
СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УПОРЯДОЧЕННОМ РАСПОЛОЖЕНИИ КРУПНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИСХОДНЫХ ЗАГОТОВКАХ <i>М.А. Пономарев, В.Э. Лорян</i>	161

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ДИБОРИДА МАГНИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА <i>А.Ю. Потанин, Д.Ю. Ковалев, Н.Ю. Хоменко, Е.А. Левашов</i>	163
СВС ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ И БИОАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ <i>А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов</i>	165
РОЛЬ СТАНДАРТИЗАЦИИ В ИННОВАЦИОННЫХ РАЗРАБОТКАХ СВС <i>В.К. Прокудина, И.П. Боровинская, В.Э. Лорян</i>	167
ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ИНЕРТНОГО ГАЗА: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ <i>О.С. Рабинович, П.С. Гринчук, А.И. Малиновский</i>	169
ОСОБЕННОСТИ РАСТЕКАНИЯ РАСПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО УГЛЕРОДУ ПРИ СВС: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, Н.В. Сачкова, Е.В. Илларионова</i>	172
СВС КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С КАРКАСОМ ИЗ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 И МАТРИЦЕЙ ИЗ ТИТАНА <i>А.М. Рябов, Е.И. Латухин, Д.А. Майдан, В.А.Новиков</i>	174
УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА СМЕСЕЙ МЕТАЛЛ-ФТОРОПЛАСТ <i>И.В. Сайков, М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев</i>	176
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЛИТОГО СПЛАВА $Cu_{70}Fe_{30}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ <i>В.В. Санин, Ю.А. Аникин, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид, М.Р. Филонов</i>	178
ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ: ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА <i>В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид</i>	180
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ <i>В.В. Саранцев, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Беляков, Е.Л. Азаренко, И.Г. Федоров</i>	181
ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЯХ $Ti+C$ (ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ГАЗА) <i>Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина</i>	188
ВЛИЯНИЕ СПУТНОГО ПОТОКА ГАЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВС ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti+xC$ ($0.5 < x < 1$) <i>Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков</i>	190
КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ СВС <i>Б.С. Сеплярский</i>	192

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ <i>К.Л. Смирнов</i>	194
СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ХРОМА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ <i>А.С. Спабекова, Р.Г. Абдулкаримова, А. Сейдуалиева, К. Камунур</i>	195
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕКОМЕНДАЦИЙ И ПРОГНОЗА ПО ПРИМЕНЕНИЮ НОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СХЕМ СВС-ЭКСТРУЗИИ <i>Л.С. Стельмах</i>	197
ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПЛАСТИН И ПЛИТ В ТЕХНОЛОГИИ СВС <i>А.М. Столин</i>	198
СИНТЕЗ КОМПОЗИТА TiC-Fe МЕТОДОМ ЭТВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ <i>В.Т. Телена, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков</i>	200
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ <i>Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова, В.А. Новиков</i>	201
О ВОЗМОЖНОСТИ ВВОДА НАНОПОРОШКА AlN МАРКИ СВС-АЗ В РАСПЛАВ АЛЮМИНИЯ <i>Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Болоцкая</i>	203
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС <i>Ю.В. Титова, Д.Р. Сафаева</i>	205
О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ РЕАГИРУЮЩЕЙ СРЕДЫ <i>В.С. Трофимов, В.А. Веретенников, Е.В. Петров</i>	207
ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ЭЛЕКТРОННОМУ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ СВС В СИСТЕМЕ ОКСИД КРЕМНИЯ – АЛЮМИНИЙ <i>З.Т. Турганов, С.М. Фоменко, Е.Е. Дильмухамбетов, В.Н. Ермолаев</i>	209
ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН СО СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОТКРЫТЫХ ПОР ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАЦИИ БИОМАССЫ <i>В.И. Уваров, В.Э. Лорян, И.П. Боровинская, М.И. Алымов, В.С. Шустов А.С. Федотов, Д.О. Антонов, М.В. Цодиков, А.Г. Гнедовец, В.А. Зеленский</i>	212

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПРОПИТКИ ПОРИСТОГО КАРКАСА ИЗ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ И КРЕМНИЕМ <i>Э.Р. Умеров, <u>Е.И. Латухин</u>, Е.А. Амосов, Л.В. Журавель</i>	214
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СВС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CALPHAD-ПОДХОДА: СИСТЕМА Ti-V <i><u>Б.Б. Хина</u>, М.М. Кулак</i>	216
50-ЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ ДРУЖБЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С СВС. ИСТОРИЯ, УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ <i><u>К.Г. Шкадинский</u></i>	218
АМОΡФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ Cu₅₀Ti₅₀, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ <i><u>Н.Ф. Шкодич</u>, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, Д.Ю. Ковалев, И.Д. Ковалев, А.А. Непанушев, С.С. Рувимов, А.С. Мукасьян</i>	220
О ДОСТИЖЕНИЯХ НАУКИ И ПРАКТИКИ СВС И НОВЫХ НЕРЕШЕННЫХ ЗАДАЧАХ <i><u>А.С. Штейнберг</u></i>	222
СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СВС-ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ <i><u>А.М. Шульпеков</u></i>	224
ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ СМЕСИ ТИТАН-САЖА: ТЕПЛОВЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ <i><u>В.А. Щербаков</u>, С.А. Бостанджиян, А.В. Щербаков</i>	226
СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С КЕРАМИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ <i><u>В.А. Щербаков</u>, А.Н. Грядунов</i>	228
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ni-Al-Me (Me = W, Ta, Mo) В ПРОЦЕССЕ СВС <i><u>А.С. Щукин</u>, А.Е. Сычёв, D. Vrel</i>	230
СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ПОДХОДОВ, УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ, СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ <i><u>В.И. Юхвид</u>, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.А. Горшков</i>	232
МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Zr-V-Si-C ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ZrV₂-SiC <i><u>И.В. Яцюк</u>, Ю. С. Погожев, А.Ю. Потанин, А.В. Новиков, Н.А. Кочетов, Д.Ю. Ковалев, Е.А. Левашов</i>	236

ИСМАН – СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

М.И. Алымов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
alymov@ism.ac.ru

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) был основан в 1987 году. ИСМАН является Федеральным государственным бюджетным учреждением науки в ведении Федерального агентства научных организаций (ФАНО России). Целью и предметом деятельности Института является проведение фундаментальных, поисковых и прикладных научных исследований в области физики и химии процессов горения и взрыва, физико-химических превращений веществ при высоких температурах и давлениях, материаловедения.

Первым директором и организатором Института был выдающийся ученый академик Мержанов Александр Григорьевич. А.Г. Мержанов создал тепловую теорию процессов горения и взрыва конденсированных сред, разработал оригинальные методы изучения кинетики неизотермических процессов. Исследовал механизм физико-химических превращений в системах твердое-твердое и твердое-газ при высоких температурах, развил такие новые направления в макроскопической макрокинетике как безгазовое и фильтрационное горение, обогатил макроскопическую макрокинетику представлениями о нелинейной динамике процессов, взаимосвязи процессов горения и структурообразования.

В ИСМАН создано и активно развивается новое научно-технологическое направление для получения новых материалов – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез горением, позволившее синтезировать сотни материалов (керамики, керметы, интерметаллиды) и изделий из. Работы академика А.Г. Мержанова и профессора И.П. Боровинской и их школы признаны во всем мире (научные группы и лаборатории в России, странах СНГ, Китае, США, Грузии, Индии, Франции, Германии, Италии, Греции и других странах).

В Институте проводятся фундаментальные и прикладные научные исследования по следующим основным направлениям:

- общая и структурная макрокинетика процессов горения и взрыва;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС);
- синтез и модификация материалов в условиях высоких динамических давлений;
- управление процессами горения и взрыва, химическая энергетика;
- научные основы новых высокоэффективных технологий создания конструкционных, функциональных и инструментальных материалов и покрытий; материаловедение.

Институт является признанным лидером в области фундаментальных и прикладных исследований процессов горения и взрыва, включая СВС, и использования этих процессов для разработки и получения новых материалов.

За прошедшие годы ИСМАН состоялся как хорошо сплоченная команда влюбленных в свое дело ученых, использующих макрокинетический подход в теоретических и экспериментальных исследованиях. Он играет значительную роль в создании и развитии перспективных научных направлений, воспитал целую плеяду высококвалифицированных специалистов. Некоторые важные результаты, полученные в некоторых лабораториях ИСМАН за последние годы представлены ниже.

В лаборатории нелинейных процессов, заведующий лабораторией, д.ф.-м.н. Кришеник П.М., методами математического моделирования решена задача о структурированности

фильтрационного фронта горения, которая была поставлена Я.Б. Зельдовичем еще в 70-х годах. Впервые с помощью многомерного нестационарного анализа горения гетерогенных химически активных сред доказано, что при неустойчивости плоского фильтрационного фронта в условиях дефицита фильтрующегося газового реагента формируется колебательный ячеистый режим горения. Теоретически и экспериментально получены критические условия существования ячеистых фронтов, установлены закономерности пульсирующего режима горения ячеек, получена связь неустойчивости характера горения ячеек с физическими механизмами распространения неоднородного фронта. Для анализа фронта в двухфазных средах разработана квазиизобарическая теория горения. Предложены двумерные математические модели для изучения пространственно-неоднородных фильтрационных режимов горения в слабо-градиентных полях давления, описывающие динамику распространения неоднородной структуры фронта горения.

Разработана гидродинамическая теория формирования “фингер” структур при горении пористых сред во встречном и спутном потоках газа.

Проведен теоретический анализ особенностей воспламенения металлических частиц с повышенной реакционной активностью. Впервые установлено, что процесс воспламенения может протекать во фронтальном режиме в отличие от классических представлений теории теплового взрыва.

Проведен теоретический анализ распространения фронта реакции вдоль нити, свернутой в спираль. Показано, что спиралевидная конфигурация нити приводит к повышению температуры во зоне горения и ускорению волны реакции. Исследован эффект экранирования потерь на излучение при горении нити.

Впервые разработаны математические модели для анализа высокотемпературного синтеза в условиях воздействия гравитационных сил. Исследован фронтальный режим экзотермического химического превращения в твердой пористой смесевой системе, которая в процессе высокотемпературного синтеза переходит в подвижное, расплавленное состояние (эмульсия жидкого металла, жидкой керамики и газовых пузырей). Проведены численные эксперименты, позволяющие определить фронтальную динамику высокотемпературного синтеза, структуру фронта горения (поля температур, поля концентраций реагентов, поля скоростей жидкой и газообразной фаз, характеристики сепарационного процесса).

Впервые методами математического моделирования исследовано влияние дисперсии распределения размеров частиц на характеристики горения неоднородных гетерогенных сред.

В лаборатории СВС, заведующий лабораторией, д.т.н. В.Э. Лорян, получены важные результаты.

1. Исследованы особенности регулирования макроструктуры продукта СВС и структуры его порового пространства за счёт упорядоченного расположения компонентов в объёме исходных прессованных заготовок. Показано, что при СВС в смесях с титаном двух типоразмеров $(Ti(s)+2B)+(Ti(di)+2B)$, химическая реакция между мелкодисперсным титаном $Ti(di)$ и бором формировала слой боридной матрицы вокруг крупных гранул сферического титана $Ti(s)$ и, одновременно, играла роль «тепловой печки», вызывая плавление гранул титана и вступление в реакцию в порах матрицы с её каркасом при растекании возникшего расплава титана по порам матрицы. Стадийность в протекании синтеза способствует формированию композитной структуры материала вокруг макропор. Расположение макропор в материале соответствует упорядоченному расположению исходных частиц $Ti(s)$. Аналогичную макроструктуру имеет и материал синтезированный из смесей с плакированными частицами титана $(Ti(s)+Al)+(Ti(di)+2B)$. В продукт синтеза можно выделить четыре основных масштаба в размерах пор – от 250 ÷ 300 мкм (что соответствует размерам частиц сферического титана) до 1 мкм.

2. Разработаны технологии импортозамещающих порошков.

2.1. Разработана технология композиционного порошка (КП) Si_3N_4-MgO на основе альфа модификации нитрида кремния методом СВС для изготовления высокопрочных керамических материалов, работающих в условиях высоких температур и давлений. Показано, что при синтезе КП на $\alpha \rightarrow \beta$ переход в основном влияет не оксид магния, а

содержание кислорода в порошке кремния и разбавителе (нитриде кремния). Использование более чистых по примеси кислорода компонентов шихты позволило использовать более крупный порошок кремния и проводить синтез альфа фазы нитрида кремния при температурах до 1700°C. По результатам исследований изготовлены экспериментальные партии композиционных порошков Si₃N₄-MgO с содержанием 4–5%MgO, 90–95% масс. альфа фазы, d₅₀=1,3–1,6 мкм.

2.2. В рамках импортозамещения выполнены исследования, касающиеся синтеза нитрида циркония методом СВС. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Разработана методика получения порошка нитрида циркония. Изготовлены и исследованы опытные образцы. Порошки нитрида циркония, полученные методом СВС, по чистоте превосходят ранее используемые порошки ZrN Донецкого завода химических реактивов.

2.3. Отработана технология получения и выщелачивания высокоактивного титана для энергетических конденсированных систем.

3. В лаборатории СВС проводятся работы по синтезу МАХ фаз. В частности:

3.1. Способом горения с силовым компактированием получены компактные композиционные материалы состава Ti₃SiC₂ + TiC.

3.2. Разработан синтез МАХ фазы Ti₂AlC при СВС с восстановительной стадией при горении системы TiO₂ – Al – С – Mg.

4. 4.1. В режиме горения получены наноструктурированные порошки нитрида титана с удельной поверхностью до 80 м²/г.

4.2. Разработана методика синтеза субмикронного порошка карбида кремния с равноосной формой частиц и удельной поверхностью до 30 м²/г.

5. Проведены исследования по использованию минерального сырья, рудных концентратов и отходов производства, и определению оптимальных составов исходных смесей на их основе для синтеза в режиме горения востребованных в промышленности целевых продуктов:

5.1. Разработан синтез ферротитана с использованием в качестве исходного сырья Крымского ильменита.

5.2. Разработан синтез феррохрома из Шоржинского хромового концентрата.

5.3. Разработан синтез искусственной слюды – фторфлогопита с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства (Na₃AlF₆) в атмосферных условиях.

5.4. Синтезированы композиционные материалы на основе фторфлогопита с использованием карельского шунгита и карбида кремния.

6. Синтезированы недопированные наночастицы нитрида титана, обладающие намагниченностью насыщения до 2.5 Гс·см³/г при комнатной температуре.

7. Разработан синтез порошка-крупки азотированного сплава V-Al-N для получения азотсодержащей лигатуры применяемой при производстве высокопрочных титановых сплавов для авиационной и ракетно-космической техники.

8. Разработан синтез порошка гидрида титана (TiH₂) в виде сферических гранул для защиты от нейтронного излучения мобильных атомных установках.

9. Работы по использованию СВС-технологии для экологически чистой переработки и утилизации промышленных радиоактивных отходов, для иммобилизации различных видов твердых высокоактивных отходов (ВАО) в минералоподобную керамику, пригодную для последующего захоронения на длительный период времени

9.1. Разработан макет устройства переработки отходов, в том числе и слаборадиоактивных (рециклинг отходов) путем их пиролиза с одновременным синтезом СВС-фторфлогопита для связывания и консервации радионуклидов. На модельных смесях показана возможность объединения стадии СВС литого фторфлогопита и связывания в нём слаборадиоактивных отходов.

9.2. Разработаны и синтезированы композиционные матрицы для иммобилизации всей совокупности ВАО, для иммобилизации актиноид-цирконий-редкоземельной группы высокоактивных отходов, а также избыточного плутония. Синтезированы матричные материалы на основе Al₂O₃/TiC для иммобилизации облученного реакторного графита, содержащего радионуклид ¹⁴C.

10. 10.1 Разработаны пористые металлокерамические мембраны нового поколения методом СВС в вакууме из смеси крупного порошка Ni (100 мкм) и мелких порошков Co_3O_4 (10-15 нм) и Al (5-10 мкм) с размером открытых пор 2,6-5,1 мкм и пористостью до 45%. Фазовый анализ образцов показал наличие фаз Ni, Co и Al_2O_3 . Установлено, что в поверхностных слоях пор мембраны образуются наночастицы Ni и Co размером 10-20 нм.

10.2. Разработаны СВС-фильтры на основе TiC с высокой ионообменной способностью, удерживанием положительно заряженных ионов и эффективностью по модельным аэрозолям $E=99,99$.

11. 11.1 При высоких давлениях азота (70 МПа) синтезирован псевдобинарный твердый раствор $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ ($x=0,7$) с кристаллической структурой вюрцита (2 H) при горении смесей Al+SiC в газообразном азоте при давлении 70 МПа, имеющий слоистую структуру, сформированную в процессе горения, с толщиной слоев в 100-200 нм.

11.2. Проведены исследования фазового состава и структуры продуктов горения смесей $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких давлениях газообразного азота (10-100 МПа). Определены оптимальные параметры синтеза порошков $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}(\gamma\text{-AlON})$, которые служат исходным сырьем для изготовления поликристаллической прозрачной керамики.

12. С использованием «химически сопряженных» реакций получен высокочистый порошок карбида вольфрама с $S_{уд}=0,10\text{ м}^2/\text{г}$., который при спекании методом горячего прессования с добавкой кобальта позволил синтезировать новый сплав WC-6 с высокими эксплуатационными свойствами бурового инструмента.

В лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, заведующий лабораторией, д.т.н. Юхвид В.И., за 2013-2017 годы получены следующие основные фундаментальные и прикладные результаты.

Проведены экспериментальные и теоретические исследования СВС-процессов в условиях силового воздействия (центробежное воздействие, давление газа), направленные на разработку и создание новых литых материалов с уникальными свойствами для создания новой техники. На основе полученных результатов исследований разработаны научные основы новых технологий и получен ряд новых материалов перспективных для освоения в гражданской и оборонной промышленности:

- жаропрочные материалы на основе Ni-Al, Ti-Al, Nb-Si, Mo-Si, и др.;
- карбидная и боридная керамика на основе Cr-C, Ti-Cr-C, Cr-B, Cr-Ti-B;
- функционально-градиентные материалы (Ti/C/Ni/Mo-сталь, Ti/C/Ni/Mo-титан, Ti/B/Ni/Mo-сталь, Ti/B/Ni/Mo-титан и др.);
- каталитические полиметаллические материалы на основе Ni, Co, Mn и др. с наноструктурной высокоразвитой поверхностью;

Лаборатория в кооперации с МИСИС и ОАО Композит в рамках ФЦП разработала интегральную технологию получения гранул из легких и высокопрочных ЖС на основе Ni-Al и TiAl для аддитивных технологий получения изделий для авиационной и ракетной техники.

Лаборатория в кооперации с ООО "Синтекрайз" разработала и успешно испытала каталитические фильтры на базе СВС-катализаторов для нейтрализации продуктов горения углеводородных топлив (решение экологических проблем РФ, использование энергоисточников на базе дизельных установок при аварийных ситуациях в крупных городах).

Лаборатория пластического деформирования материалов, заведующей лабораторией д.т.н. А.М. Столин, была организована в структуре ИСМАН в 1987 году. Организация такой лаборатории была вызвана необходимостью расширения технологических возможностей СВС и получением изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного пластического деформирования.

Главным достижением лаборатории является разработка научных и технологических основ нового метода СВС-экструзии для получения длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. В этом процессе синтез материала и формование изделия происходит за несколько секунд в одном

технологическом цикле. Этот метод до сих пор не реализован другими авторами в России и за рубежом. Использование этого метода позволило получить изделия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов, композиционных керамических материалов с наноразмерными элементами структуры, материалов на основе МАХ-фазы, материалов на основе интерметаллидов. Изучаются возможности практического применения этих изделий в качестве электродов для наплавки и электроискрового легирования для нанесения защитных покрытий на детали и инструменты, высокотемпературных нагревательных элементов, инертных анодов, заготовок режущего инструмента, клапанов и т.д.

В лаборатории разработан метод получения порошков бескислородных материалов, названный СВС-измельчением, в котором полезным образом сочетаются процессы, используются высокие давления и сдвиговое деформирование горячих продуктов горения. Использование этого метода обеспечивает замечательные особенности в структуре и свойствах получаемых порошков и может оказаться весьма перспективным для переработки отходов твердосплавных материалов.

Для изучения способности к пластическому деформированию и формуемости продуктов горения в лаборатории разработан новый метод свободного СВС-сжатия в области высоких температур, который полезен также для получения градиентных функциональных материалов и покрытий. Этот метод предусматривает возможность получения крупногабаритных пластин и плит из порошков тугоплавких соединений без применения специальных пресс-форм.

Выполнен цикл исследований тепловых и деформационных процессов в пористых порошковых материалах и математического моделирования СВС-экструзии и прессования, что явилось ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного уплотнения и формования изделий из этих материалов. Результаты по численному моделированию оказались весьма полезными для конкретных практических рекомендаций и прогноза возникновения проблемных ситуаций в технологической практике. Они, с одной стороны, позволяют определять оптимальные параметры процесса и прогнозировать результаты эксперимента, с другой – создают возможность создания новых экспериментальных схем технологических процессов СВС-компактирования. С использованием математической модели СВС-экструзии и прессования разработана оригинальная методика экономичного расчета аппаратурно-технологического оформления этих процессов.

В лаборатории динамики микрогетерогенных процессов (заведующий лабораторией д.ф.-м.н. А.С. Рогачев) обнаружено существование новых типов самораспространяющихся экзотермических волн – волн слабой взрывной кристаллизации в металлических стеклах. Впервые экспериментально продемонстрированы самораспространяющиеся волны кристаллизации в аморфных сплавах систем Ti-Cu, Fe-B, Fe-Si-B, полученных методом спиннингования (сверхбыстрой закалки) расплава. Высокоскоростная тепловизионная съемка показала, что волны кристаллизации могут возникать спонтанно при нагреве аморфной ленты до 300–350°C, либо при локальном иницировании горячей вольфрамовой спиралью небольшого участка ленты, предварительно разогретой до 230–250°C. В первом случае волна кристаллизации распространяется со скоростью ~7 см/с, во втором – со средней скоростью ~1-2 см/с, обнаружены также автоколебательные режимы распространения. Перепад температур во фронте волны составляет около 150–200 градусов. Проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса, которое подтвердило основные экспериментальные результаты и позволило выявить особенности автоволнового аморфно-кристаллического перехода в наноразмерном и атомном масштабе.

В лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов (заведующий лабораторией д.ф.-м.н. В.А. Щербаков) методом СВС-компактирования получены керамические композиты на основе системы TiB₂-CrB и ZrB₂-Zr. Показано, что введение в реакционную смесь наночастиц TiN приводит к формированию нанокристаллических керамических композитов. Изучено влияние наночастиц TiN на формирование микроструктуры керамических композитов. Определены условия получения

керамических композитов с минимальной остаточной пористостью (1-3%) и высокой микротвёрдостью (2250кГ/мм²). Показано, что введение в состав реакционной смеси наночастиц TiN приводит к формированию дисперсной фазы и керамической связки в виде твердых растворов (Zr,Ti)V₂ и (Zr,Ti)N_x с размером частиц дисперсной фазы менее 0,1 мкм и твердостью 1700–2200МПа. Проведены испытания режущих свойств керамического композита ZrV₂-30%CrV. Показано, что при обработке закаленной стали, керамические режцы превышают по износостойкости вольфрамсодержащие твердые сплавы.

Получены экспериментальные результаты по получению сверхтвердых СВС-композитов на основе системы V₄C–TiV₂ и V₄C–ZrV₂ с использованием дополнительного источника тепла в виде химической печи. Изучено влияние состава реакционной смеси и массы химической печи на величину остаточной пористости. Установлено, что минимальная остаточная пористость (3%) достигается при содержании в композите V₄C 20–40 % масс и соотношении массы шихтовой заготовки и химической печи 1:4. Изучено влияние состава реакционной смеси на формирование фазового состава и микроструктуры керамических композитов. Показано, что продуктами экзотермического синтеза являются TiV₂ и V₄C. Установлено, что содержание V₄C оказывает существенное влияние на формирование микроструктуры СВС-композитов. При содержании V₄C менее 20% масс формируется однородный керамический композит с размером зерен TiV₂ 10–12 мкм. Увеличение содержания V₄C до 50% масс приводит к уменьшению размера частиц TiV₂ до 0,5 мкм и формированию композита с неоднородной микроструктурой. Показано, что полученные керамические композиты обладают высокой твердостью по Виккерсу (33ГПа).

В лаборатории горения дисперсных систем (заведующий лабораторией к.ф.-м.н Б.С. Сеплярский) за последние годы получены следующие основные результаты. Разработана конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) СВС-смесей, объясняющая с единых позиций экспериментально наблюдаемые закономерности поведения волны горения в смесях насыпной плотности и в прессованных образцах.

Основываясь на теоретических представлениях ККМГ предложена предварительная грануляция СВС-смесей как эффективный метод нивелирования влияния примесного газовыделения, влажности исходных порошков, марки реагентов на процесс горения СВС-смесей.

Экспериментально показано, что грануляция изменяет как структуру фронта, так и последовательность реакций в волне горения. Грануляция стабилизировала скорость горения смесей, режимы распространения зоны реакции и состав продуктов синтеза. Фильтрация инертного и активного газа через порошковые и гранулированные СВС-смеси насыпной плотности позволила выявить качественные различия механизмов распространения волны горения в порошковых и гранулированных смесях и предложить новые подходы для синтеза различных соединений в режиме горения.

Выявлена различная природа концентрационных пределов распространения волны горения в порошковых и гранулированных СВС-смесях на примере смеси Ti+C+xAl₂O₃. Впервые экспериментально показано, что для гранулированных СВС-составов причиной прекращения горения является проявление перколяционного фазового перехода. Определены необходимые условия реализации перколяционного механизма горения в процессах СВС: наличие быстрогорящих гранулированных смесей, состоящих из активных и инертных гранул, причем за время сгорания активная гранула не должна успевать обмениваться теплом с инертными гранулами.

Выполнено теоретическое исследование процессов воспламенения и пассивации пирофорных нанопорошков и предложен двухстадийный вариант пассивации, который позволяет в несколько раз уменьшить время пассивации при сохранении разогрева в рамках допустимого уровня. Предложена и впервые экспериментально осуществлена успешная пассивация нанопорошка железа и никеля в потоке сухого воздуха в течение уникально короткого отрезка времени (менее 10мин) с использованием низких начальных температур.

IGNITION AND COMBUSTION OF W–TEFLON–AL MIXTURES

M.I. Alymov, S.G. Vadchenko, I.S. Gordopolova

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, 142432 Russia
vadchenko@ism.c.ru

The ignition and combustion of W–Teflon (Tf)–Al powder mixtures was explored by thermodynamic and structural analyses of products. The use of tungsten was dictated by the need to obtain a high-density combustion product. Al was used as a heat-generating agent that reduced ignition temperature and increased combustion temperature. In combustion experiments, we used green mixtures of the following compositions: $(1 - x) (0.8W + 0.2Tf) + xAl = \text{const}$. After intermixing in an AGO-2 planetary mill, the powders were compressed into 0.01–0.02g pellets and then heated (under 1 atm of Ar) in a BN crucible at varied heating rate until ignition in a mode of thermal explosion (TE). With increasing heating rate, the ignition temperature was found to grow. Combustion of mixtures with low x yielded large amounts of gaseous products, which resulted either in defragmentation of combustion product or in formation of porous cakes. TE in compacts with large x yielded WAl_4 as a main product. For high x , results of thermodynamic calculations strongly differed from experiment owing to the lack of thermodynamic data for tungsten aluminides. Our results suggest that the formation of fused high-density products [$\rho(W_2C) = 17.2\text{g/cm}^3$] is possible at $x \approx 10$ wt.%. For x above 10 wt.%, the main product, WAl_4 , has a much lower density (6.6g/cm^3), which is improper for practical implementation.

ALUMINUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH SHS NANOPARTICLES

A.P. Amosov, A.R. Luts, Yu.V. Titova

Samara State Technical University, 244, Molodogvardeiskaya str., Samara 443100, Russia
egundor@yandex.ru

Considerable interest in aluminum matrix composites (AMCs) is determined by their high specific strength, low density, damping ability, good processing properties, low thermal expansion coefficient, high bearing capacity and wear resistance in wide temperature and power range of operation.

However, the wider use of AMCs is hindered by a whole series of unresolved problems. They include the high cost of both reinforcing elements, including powder ones, and the entire composite production process. The level of strength properties of AMCs should be increased, since it often turns out insufficient, especially at elevated temperatures. The composite strength can be increased due to controlling the dispersity parameters, for example, an increase in the volume fraction or a decrease in the reinforcing particle size. However, an increase in the volume fraction of micrometer size ceramic particles from 0.5 to 50 μm for reinforcing the aluminum alloys, along with its positive effects, leads to such disadvantages as low crack resistance, low hardness and strength at elevated temperatures, and poor mechanical workability. Another direction, which includes a decrease in sizes of reinforcing particles and passage to the use of nanoparticles instead of micrometer size particles, is more promising. For example, the introduction of only 1% nanosized Al_2O_3 particles into the aluminum melt makes it possible to increase the mechanical properties of the composition alloy to the same level as upon the introduction of 10% micrometer (13 μm) SiC particles [1]. The unique improvement of mechanical characteristics even at small volumes of introduced nanoparticles is explained by the effect of other strengthening mechanisms as compared with the micrometer size particles.

The use of advantages of a simple energy saving powder SHS technology of hard chemical compounds (carbides, borides, nitrides, oxides, etc.) and materials based on them can introduce a noticeable contribution into the solution of mentioned problems [2, 3]. SHS can be used to form cast AMCs discretely reinforced by nanosized ceramic particles in three directions: (i) the synthesis of lower cost ceramic nanopowders for their subsequent introduction in to the matrix melt (ex situ); (ii) the introduction of ready ceramic nanoparticles into the matrix melt (ex situ) with the use of the SHS process forming a large gradient of temperature and chemical potential and thereby promoting wetting and uniform distribution of nanoparticles, and (iii) the synthesis of low cost reinforcing ceramic nanoparticles immediately in the aluminum melt (in situ) with the provision of their good adhesion to the matrix.

The analysis of the first direction is presented in [2] by the example of applying the nanopowder production of the azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys ex situ. The washed products of SHS-Az consist usually of two phases: target nitride – about 65% and by-product Na_3AlF_6 – 35%. But this by-product is a typical Na_3AlF_6 flux "cryolite" for refining and modification of molten aluminum alloys, and can facilitate the introduction of SHS-Az nanopowders into the aluminum melt. Our experiments confirmed once more the known conclusion on the practical impossibility of directly introducing nanopowders by their admixture into the aluminum alloy melts. This is due to a low bulk density (1800–2000 kg/m^3) of nanopowders, which makes it hard to dip into the aluminum melt with higher density 2300 kg/m^3 ; the particles of nanopowder are poorly wetted by molten aluminum, they stick together into agglomerates and are oxidized on the surface of the melt.

Several methods were investigated to introduce SHS-Az nanopowders into Al melt. The first was method of pellets of pseudo-master alloy. The washed product of SHS-Az was mixed with powder

of copper, subjected to mechanical activation and pressed into the briquette of nanopowdery master alloy of composition Cu- up to 5% SHS-Az nanopowder. This method allowed us to introduce not more than 0.1% of SHS-Az nanopowder. The second was fusing the flux carnallite $KCl \cdot MgCl_2$ together with $(AlN + 35\%Na_3AlF_6)$ by mixing AlN in the melt flux (800–850°C) in the ratio of 1 to 8. This method allowed us to introduce 1% of AlN nanopowder. The third was introducing $(AlN+35\%Na_3AlF_6)$ into solid-liquid alloy Al_5Cu at 670–690°C. This method allowed us to introduce 4% of AlN nanopowder.

The second direction with the use of the SHS process forming a large gradient of temperature and chemical potential and thereby promoting wetting and uniform distribution of nanoparticles still waits its detailed investigation.

The third direction of the synthesis of reinforcing ceramic nanoparticles immediately in the aluminum melt (in situ) was analyzed for fabricating Al–TiC aluminum matrix composites [3]. The use of the stoichiometric mixture of titanium and carbon powders with the addition of cryolite Na_3AlF_6 in amount of 0.1% of the smelting weight as a flux made it possible to implement SHS in the aluminum melt with a temperature of 900°C to fabricate in situ the Al–TiC composite alloy with a weight fraction of the reinforcing phase up to 20% in a form of numerous TiC inclusions ~2–4 μm in size. The alloy with the content of 10%TiC showed the best combination of mechanical properties; therefore, further investigations were performed in the direction of applying classical procedures of SHS nanotechnology in order to increase the dispersity of the carbide phase in the Al–10%TiC composite. Such procedures were SHS charge dilution with inert additives; the replacement of initial powders of pure elements by their precursors, i.e., chemical compounds; the use of fluxes; etc. Recent studies have shown that the alloying of the matrix by introducing into the molten aluminum elemental powders of copper and manganese, as well as adding 5% Na_2TiF_6 halide salt to the mixture of powders of titanium and carbon, allowed us to conduct the SHS process in the aluminum melt at temperatures of 800–900°C followed by obtaining nanostructured composite alloy (Al-5% Cu-2%Mn)-10%TiC, featuring increased strength and plasticity.

The work is executed at financial support of RFBR under the projects No. 16-08-00826 and 17-48-630695.

REFERENCES

- [1] S.Ch. Tjong, Adv. Eng. Mater. 8 (2007) 639–652.
- [2] A.P. Amosov, Yu.V. Titova, D.A. Maidan, A.A. Kuzina, I.Yu. Timoshkin, A.V. Sholomova, A.V. Bolotskaya, SHS 2017, XIV Int. Symp. on SHS (September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia): Book of Abstracts, pp. 29-31.
- [3] A.P. Amosov, A.P. Luts, E.I. Latukhin, and A.A. Ermoshkin, Rus. J. of Non-Ferr. Met. 2 (2016) 106–112.

GENERALIZATION OF SHS ON HETEROGENEOUS FILTRATIONAL CATALYSIS

I.G. Assovskiy

Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow 119991 RF
National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow Kashirskoe shosse, RF
assov@chph.ras.ru

In recent years there has established the understanding that phenomenon of wave localization of solid-state reactions opened 50 years ago and briefly called SHS, covers not only the solid-state or condensed-state systems, but also multi-phase systems in which the wave propagation of chemical reaction depends on the kinetics of chemical reaction and on transport of reactants. Such processes A. G. Merzhanov called "SHS in a broad sense".

As such example, this article discusses a theory of filtration wave propagation of heterogeneous catalytic combustion. A distinctive feature of this process is an uncommon variation of the chemical conversion rate along the zone of chemical reaction: the maximum reaction rate is achieved on the cold border of the reaction zone at an ignition temperature of the reaction and the minimum rate on the hot boundary of the reaction zone. The wave propagation velocity is determined by the reaction rate at the cold boundary of the reaction zone.

Such a ratio is unusual for combustion processes, for example, in mixed gases or in homogeneous energetic materials in which the combustion wave velocity is determined by the chemical reaction rate at the maximum temperature (model of Ya. B. Zel'dovich and D. A. Frank-Kamenetskiy [1]) but corresponds to the model of A. N. Kolmogorov, I. G. Petrovskiy and N. S. Piskunov, developed for the wave propagation of biological population [2].

A theoretical model of heterogeneous catalytic oxidation in a channel of porous material uses the theory of the critical phenomena of heterogeneous exothermic reactions on an equally accessible surface [1,3], as well as general theory of chemical wave propagation [2, 4]. The model takes into account structural features of the porous material, and the difference between the temperatures of material particles and filterable reacting gas. Emphasis is on the counter-flow propagation of the reaction wave in a channel.

It is shown how the wave propagation rate correlates with the reaction rate constants and with the physical characteristics of the porous material and the reagents filtration. An explanation is offered for the effect of accelerated counter-flow propagation under filtration rate increase [5]. The results are also used to explain the experimental data on transition dynamics of catalytic CO oxidation in the adiabatic packed bed reactor [6], and other experimental data on heterogeneous combustion.

Model of the process. A quasi-steady-state wave of heterogeneous reaction propagates with a rate U relatively to the channel surface. The reagent is filtrating with a constant velocity V . The distributions of the reagent temperature T and concentration Y in the flow satisfy the one-dimensional equations of the heat-conductivity and diffusion (in a system of coordinates $(-\infty < x < +\infty)$ associated with the wave :

$$(U + V) T'_x = (DT'_x)'_x + 4\beta(T_s - T)/d, \quad (U + V) Y'_x = (DY'_x)'_x - 4\beta(Y - Y_s)/d,$$

The boundary values of the reagent temperature and concentration at the entrance of the channel ($x \rightarrow -\infty, T = T_s = T_\infty, Y = Y_\infty$) are given, as the thermal equilibrium condition ($dT/dx=0, dY/dx=0, T_s=T, Y=Y_s$) at the infinitely removed exit of channel ($x \rightarrow +\infty$). The index s corresponds to the values on the channel surface, d is the hydraulic diameter of the channel, $b = Nu D/d$ is a mass-transfer factor, D is the coefficient of reagent diffusion, Nu is the Nusselt's criterion. The hydraulic diameter of the channel d can be estimated using the porosity Π of material and the particle size r of the

porous material. For example, in the case of a model material consisting from rods having radius r , and filling a pipe having radius R :

$$d(r, R, \Pi) = 2rR / (r + (1 - \Pi)R).$$

The rate of heterogeneous reaction F depends on Y_s and T_s according to the Arrhenius law: $F_s = K_s Y_s^m$, $K_s = z \exp(-E/RT_s)$. The distributions $T_s(x)$ and $Y_s(x)$ lead from the balance of mass and heat fluxes on the surface: $T_s = T_o' + q\beta(Y - Y_s)/(\alpha + \alpha_s)$, $Y_s^m = \beta(Y - Y_s)/K_s$, where T_o' is an effective temperature of the surface environment: $T_o'(x) = (\alpha T + \alpha_s T_o) / (\alpha + \alpha_s)$, $\alpha_s = l_s/d$, l_s is the thermal conductivity of the channel wall, q is the heat-release of the reaction. The critical conditions of the reaction ignition $(T_o')_i = T_i(Y)$ and extinction $(T_o')_e = T_e(Y)$ are derived [3] as functions of the reaction constants and the transport coefficients. For example of the first order reaction ($m=1$), the critical conditions are:

$$(T^* - T_i)E/R(T^*)^2 = (1 + \ln(y - 2)); (T_e - T^*)E/R(T^*)^2 = 2 - y,$$

$$(\text{where } T^* = E/R \ln(z C^{m-1}/\beta), y = \beta q Y E / (\alpha + \alpha_s) R (T^*)^2).$$

The temperature T^* is a complex parameter that depends on the rate constants of chemical reaction and the mass-exchange coefficient. Meanwhile T^* does not depend on the heat release of reaction and on the heat transfer coefficient. Also it depends only slightly on the concentration in the gas flow C if the reaction order is close to unity, and does not depend on C if $m = 1$. This temperature level plays a role of a boundary between the kinetic regimes ($T_s @ T$), and diffusion regimes ($T_s @ T_{max} = T + qCD/l$) of heterogeneous reaction [1].

A formula for the wave rate U is derived using the general theory of wave processes in nonlinear medium with dissipation [2,4]: $U = 4 (D/d) [Nu(T_M - T_i)/(T_i - T_\infty)]^{1/2} - V$. This formula specifies existence of the maximum of function $U(V)$ that is observed in experiments. An increase of $U(V)$ is due (above all) to increase of the reagent concentration Y_o at the beginning of the reaction zone, and by increase of size of this zone.

Application of the analysis results to the catalytic CO -oxidation in fixed-bed reactor [6] explains the critical regimes of reaction, characterized by temperature and concentrations pulsations.

REFERENCES

- [1] D.A. Frank-Kamenetskii, Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, Plenum Press, NY-London, 1969, pp. 460-507.
- [2] A.N. Kolmogorov, I.G. Petrovskii, and N.S. Piskunov, Bull. MSU, Sect. A, 1 (1937) 1.
- [3] I.G. Assovskiy, Combustion, Explosion, and Shock Waves (FGV), 34, 2 (1998) 163-169.
- [4] D.G. Aronson., and H.F. Weinberger, Lect. Notes Math., 446 (1975) 5.
- [5] J.L. Torero., A.C. Fernandez-Pello, and M. Kitano, Comb. Science and Technology, 91(1993) 95-117.
- [6] H.U. Onken, H. Wicke, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 90 (1986) 976-981.

LOW FRICTION NANOCOMPOSITE COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING OF SHS TARGETS

A.V. Bondarev, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, D.V. Shtansky

National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Leninsky prospect 4, 119049, Russia
bondarev@misis.ru

In all mechanic systems, their components undergo friction and wear, resulting in significant energy losses and decreasing their performance. According to experts, the percentage of energy expenditure in manufacturing all kinds of products amounts to about 30–40% of their cost. Despite the advance in energy-saving technologies and designing energy-efficient equipment and mechanisms, energy consumption continues to increase with the technological progress. In the majority of cases, friction pairs and mechanisms are lubricated with various oils and other liquids. At the same time, the application possibilities of liquid lubricants under severe conditions (vacuum, low and high temperatures, radiation, aggressive environments, etc.) are very limited. In addition, in frames of contemporary eco-friendly and safe technologies trends the problem of utilization of oil-based lubricants can be partially solved by their substitution on solid lubricants.

One of the major challenges facing lubricant related research is the development of materials capable of maintaining both low coefficient of friction (CoF) and low wear rate in a wide temperature range. Nanocomposite coatings can combine advantages of hard and self-lubricating phases and therefore are good candidates for various tribological applications. Design of new deposition methods and compositions of hard self-lubricating nanocomposite coatings is of great fundamental and applied importance for fields of industry. An effective way to improve the tribological properties of coatings is a fabrication of nanocomposite structure consisting of hard and one or several solid lubricant phases which provide low friction in different temperature ranges. Hard phase based on carbides, nitrides and silicides of transition metals possess high mechanical properties and could be easily deposited using SHS targets for PVD technique. Addition of soft metals (Ag, Au, Cu, etc.) with low values of shear stress to hard and wear resistant matrix is regarded as a promising approach to obtain nanocomposite coatings with enhanced tribological properties in a wide temperature range. Metallic Ag, as a lubricating element, was in the main focus. Ag-doped coatings were shown to provide a self-lubricating effect both at room and high temperatures, as well as in vacuum.

The aim of the present study was to consider different approaches to deposition of Ag-doped low friction nanocomposite coatings possessing enhanced tribological characteristics in wide temperature range. The hard matrix choice is one of crucial aspects of the Ag-doped low friction nanocomposite coatings because an mechanical properties and oxidation resistance at high temperatures is a pacing factor of coatings tribological behavior. Present study summarizes experimental results obtained in TaSiCN-Ag and TiNbCN-Ag systems.

In case of TaSiCN-Ag coatings it was supposed silver play a role of active component which can react with hard matrix components at elevated temperatures and forms lubricious phases. Contrariwise in case of TiNbCN-Ag coatings silver phase does not interact with hard matrix and provide lubrication and self-healing ability in metallic state. The TaSiCN-Ag coatings revealed hardness 10–39GPa. It was shown that a significant reduction of CoF values can be achieved either by the formation of lubricious silicon oxides and silver tantalite phases during high-temperature tribological tests. Hardness of the TiNbCN-Ag coatings was 10 – 41GPa depending on Ag concentration. It was shown that a relatively high amount of Ag (15 at.%) is required to provide enhanced tribological behavior in the temperature range of 25-700°C, with friction coefficient being well below 0.45. Also alloying with Ag led to a significant increase in oxidation resistance of the TiNbCN coatings. Ag-doped coatings also provided an active oxidation protection and self-healing functionality due to the segregation of Ag metallic particles at the sites of coating's cracking or oxidation.

The authors acknowledge Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant No. 16-29-05328/17.

NUCLEAR AND CHEMICAL REACTIONS BY SHS: ENERGETIC ESTIMATION, X-RAYS, COMBUSTION PRODUCTS

A.A. Gromov^{1,2}, A.V. Sergienko¹, A.M. Gromov³

¹Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Lenin Pr. 30, Russia

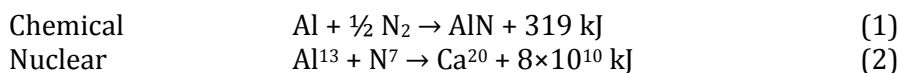
²TU Nuremberg, Nuremberg, Kesslerplatz, 12, Germany

³Research and Production Center "Altai", Bijsk, Socialisticheskaya 1, Bijsk, Russia
gromov@tpu.ru

Experimental verification of the hypothesis made by B.V. Bolotov [1] on the foreign (new) elements formation as a result of elements nuclear reactions by combustion of Al-Fe₂O₃ termites was executed. The combustion process of termites was accompanied by X-rays with the energy of several keV that confirm the probability of nuclear reactions during combustion due to the high energy release [2]. The combustion products of Al-Fe₂O₃ termite with the extra pure initial reagents (99.7 mass %) were examined by XRF and ICP-MS methods. Condensed combustion products of Al-Fe₂O₃ termites burned on air contained abnormally high concentrations of Ca (up to 0.55 mass %) determined by EDX and ICP-MS [3].

Ca formation is an unpredictable result due to theoretical (chemistry based) calculation of the combustion products composition (Table) in frame of traditional purely chemical approach. *The content of Ca increased in ~5500 % in the combustion products as compared to its content in the reactants.* This experimental fact cannot be explained by chemical reactions only and, thus, required the nuclear physics in the combustion products analysis [4].

The nature of the non-radioactive elements transmutation is probably the same for the bio- and for the highly ionized systems (plasma, combustion, laser irradiation). This was indicated by the same order of the energy (from a few keV/atom to several tens of MeV/atom) [5]. The chemical and nuclear reactions can be consecutive stages of the same combustion process thus. Chemical highly exothermal processes in highly ionized systems may result in further nuclear interactions. When sufficient energy required overcoming the Coulomb barrier is introduced to the reactive system during combustion or explosion, the process of interaction, for example, between N₂ and Al cannot dwell on aluminum nitride (eq. 1), and continue to form Ca (eq. 2).



Experimental confirmation of the Kervran-Bolotov reactions (eq. 2) in combustion requires further study and opens up broad prospects for understanding the mechanisms of such phenomena accompanied:

- superadiabatic combustion,
- explosion hazard of gaseous oxygen with traces of oil,
- increase the efficiency of diesel combustion with water additives,
- plasma electrolysis,
- atmospheric, astrophysical processes and many others.

The financial support of the work was partially provided by the Russian Scientific Foundation (grant 16-19-10316).

REFERENCES

- [1] B.V. Bolotov, N.A. Bolotova, and M.B. Bolotov. Fundamentals of a Structure of Matter, 1996, Zaporozhye: ZGIA Publ.
- [2] I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, A. Mukasyan, Yu. Maximov, A. Rogachev (Eds.). Concise Encyclopedia of Self-Propagated High-Temperature Synthesis, Elsevier, 2017.

- [3] A.A. Gromov, A.M. Gromov, E.M. Popenko, A.V. Sergienko, O.G. Sabinskaya, B. Raab, and U. Teipel. Russian Journal of Physical Chemistry A., 2016, 90 (10): 2104–2106.
- [4] Nuclear energy encyclopedia: science, technology, and applications. S.B. Krivit, J.H. Lehr, T.B. Kingery (Eds.). John Wiley & Sons, 2011.
- [5] V.I. Vysotsky and A.A. Kornilova. Nuclear Fusion and Transmutation of Isotopes in Biological Systems, Moscow, 2003.

20 FROM 50 GLORIOUS YEARS: DENSE COMPOSITES VIA REACTIVE FORGING – PRESSURE ASSISTED THERMAL EXPLOSION MODE OF SHS

E.Y. Gutmanas¹, I. Gotman²

¹ Department of Materials Science and Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa-32000, Israel

² Department of Mechanical Engineering, ORT Braude College, Karmiel, Israel
ganas@technion.ac.il

In the last decades a shift from the basic to applied research has led to the development of a number of unconventional SHS processes that allow simultaneous synthesis and consolidation of the inherently porous combustion products. Pressure assisted thermal explosion (TE) mode of SHS results in dense products in cases when the heat evolved during TE and pressure applied are sufficient for consolidation. Reactive Forging (RF) SHS/TE-based method has been developed. In RF, the specimen made from a reagent blend is placed into preheated rigid die under moderate pressure, a self-sustained reaction is ignited by rapid heat transfer from press die and rams, and consolidation of combustion product takes place while a sufficient amount of a liquid or very soft phase is present. Reactive Forging is especially efficient in combination with the developed Short Distance Infiltration (SDI) approach based on the presence of a low melting phase (e.g. Al, Mg, Ti-Ni eutectic) in the reactant blend. When a non-dense compact is heated under pressure above the melting point of such a phase, the liquid formed is squeezed into the pores thereby promoting the ignition and increasing the heat release rate of the following SHS reactions. Compared to traditional melt infiltration, SDI has the advantage of the considerably shorter infiltration distances (μm vs. mm/cm). Close temperature monitoring during RF and RF/SDI processing provides a deeper insight into the SHS reaction mechanisms. After thermal explosion pressure die is acting as a heat sink, resulting in rapid cooling of the consolidated product to temperature of the die and to rapid solidification if liquid phases are present in the product. This results in fine microstructure and high mechanical properties.

The RF/SDI approach has been successfully applied to the processing of homogeneous and functionally graded in situ composites based on binary (Al_2O_3 , TiB_2 , TiC , TiN) and ternary (MgAl_2O_4 , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2) ceramics, as well as intermetallic-ceramic and metal-ceramic composites. Nanostructuring of powder blends results in lower ignition temperatures, Tig, and can be used for ignition of high Tig blends and thus for fabrication of two- and multi- component materials and structures.

Simultaneous synthesis and consolidation of reaction products employing pressure assisted SHS is a “green”, cost effective and thus perspective fabrication route of structural parts. The RF and RF-SDI approach has been successful in fabrication ceramic matrix-diamond grinding wheels, light armor tiles, parts from machinable ternary ceramics and high melting temperature nozzles.

REFERENCES

- [1] F. Olevsky, P. Mogilevsky, E.Y. Gutmanas, I. Gotman, Synthesis of In-situ TiB_2/TiN Ceramic Matrix Composites from Dense BN-Ti and BN-Ti-Ni Powder Blends, *Metall. Mater. Trans.* 27A (1996) 2071-9.
- [2] I. Gotman, N. Travitzky, E.Y. Gutmanas, Dense in-situ TiB_2/TiN and TiB_2/TiC CMCs: Reactive Synthesis and Properties, *Mater. Sci. Eng. A244* (1998) 127-37.
- [3] E.Y. Gutmanas, I. Gotman, Dense High-Temperature Ceramics by Thermal Explosion under Pressure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2381-93.
- [4] L. Klinger, I. Gotman, D. Horvitz, "In situ processing of composite TiB_2/TiC ceramics by thermal explosion under pressure: experimental study and modeling", *Mater. Sci. Eng. A* 302/1 (2001) 92-9.
- [5] D. Horvitz, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, N. Claussen, In situ Processing of Dense Al_2O_3 -Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 947-54.

- [6] D. Horvitz, I. Gotman, Pressure-Assisted SHS Synthesis of $MgAl_2O_4$ -TiAl *In situ* Composites with Interpenetrating Networks, *Acta Mater.* 50 (2002) 1961-71.
- [7] Y.Y. Gutmanas, I. Gotman, M. Shapiro, "Dense TiB_2/Al_2O_3 Composites by Thermal Explosion under Pressure", *Int. J. SHS* 11(2) (2002) 207-18.
- [8] Y. Khoptiar, I. Gotman, Synthesis of Dense Ti_3SiC_2 -based Ceramic by Thermal Explosion under Pressure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 47-53.
- [9] Y. Khoptiar, I. Gotman, Ti_2AlC Ternary Carbide Synthesized by Thermal Explosion, *Mater. Lett.* 57 (2003) 72-6.
- [10] N. Travitzky, I. Gotman, N. Claussen, Alumina-Ti Aluminide Interpenetrating Composites: Microstructure and Mechanical Properties, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3422-6.
- [11] I. Zlotnikov, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Reactive Processing of Dense MgB_2 Superconductor from Mg-2B Powder Blend, *Int. J. SHS* 12(4), (2003) 295-301.
- [12] Y. Khoptiar, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Dense Layered Ti_3AlC_2 Carbide and its Mechanical Properties, *J. Am. Cer. Soc.* 88 (2005) 28-33.
- [13] I. Zlotnikov, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Processing of Dense Bulk MgB_2 Superconductor *via* Pressure Assisted Thermal Explosion Mode of SHS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3517-22.
- [14] D. Horvitz, L. Klinger, I. Gotman, New Approach to Measuring the Activation Energy of Thermal Explosion and its Application to Mg-Si System, *Scripta Mater.* 55/5 (2004) 631-4.
- [15] E.Y. Gutmanas, D. Horvitz and I. Gotman, "SHS Processing of Functionally Graded Carbide Based Composites", *CIMTEC 2002 – 10th Int. Ceramic Congress – Part B*, ed. P. Vincenzini, Vol. 2, Techna Srl, 2003, pp. 295-306.

SYNTHESIS OF Mo₂NiB₂ AND Mo₂FeB₂ HARD ALLOYS BY COMBINED CENTRIFUGAL CASTING–SHS PROCESS.

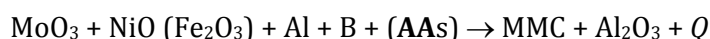
D.M. Ikornikov¹, V.N. Sanin¹, D.E. Andreev¹, V.I. Yukhvid¹, B. Derin², O. Yucel²

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

²Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey
denis-ikornikov@yandex.ru

The metal-matrix composites (MMCs) on the base the complex borides (Mo₂NiB₂, Mo₂FeB₂ etc.) have a unique combination of properties: high strength and excellent corrosion resistance in conditions of heavy loading and friction at high temperatures [1-3]. Nevertheless, these materials have not yet found their wide application largely because of complicated technology for their production. Their high melting point is an obstacle for using conventional metallurgical processes. These materials are normally fabricated by the methods of powder metallurgy, hot isostatic pressing, reactive sintering, spark sintering, etc. whose drawbacks are high energy requirements, complexity, and expensive equipment.

In this work, we attempted to fabricate cast MMCs containing *I*- Mo₂NiB₂ and *II*- Mo₂FeB₂ by centrifugal SHS casting [4, 5]. The SHS reaction yielding cast MMCs based on Mo₂NiB₂ and Mo₂FeB₂ can be represented in the form:



where MMC = Mo₂NiB₂-αNi or Mo₂FeB₂-βFe, alloying agent **AA** = Cr₂O₃, V₂O₅, MnO₂, etc., and α, β stand for respective mass fractions.

To make the process much more effective, SHS was carried out in conditions of high artificial gravity created by centrifuge machine. Combustion was performed under normal pressure of atmospheric air at centrifugal acceleration $a = 10\text{--}200\text{ g}$.

The results of chemical analysis are presented in Table 2. The amounts of Mo and Ni are close to nominal values. The B content is slightly lower (by 0.2%) probably due to occurrence of redox reactions with metal oxides competing for Al. This also explains the presence of Al (~1 wt %) in the resultant ingots.

The XRD and SEM data suggest that the cast MMC *I* is formed by orthorhombic Mo₂NiB₂ and intermetallic compound MoNi₄ with insignificant admixture of the MoNi phase. The material has a clearly pronounced composite structure. Detailed SEM/EDX element distribution analysis has confirmed that the material of matrix is largely Ni filled with Mo₂NiB₂ particles 20–30 μm in their size uniformly distributed over the volume of cast material. The Al-rich areas were found to coincide with the Ni-rich ones.

Comparative analysis of the XRD data and SEM/EDX element distribution images clearly shows that the MMC *II* has a Fe matrix impregnated with Cr and Ni in the form of solid solutions (F_{ss}). The boride Mo₂FeB₂ acts as a filler. Its particles about 10 μm in size are uniformly distributed all over the volume of cast material. The alloying agents, Cr and Ni, are distributed largely in a metal matrix and tabular eutectic deposits. Again, the Al-rich areas were found to coincide with the matrix ones (Fe and Ni-rich areas).

The influence of alloying agents (**AAs**) on the composition/morphology of complex borides was explored. We attempted to introduce **AAs** (such as Cr₂O₃, V₂O₅, MnO₂) into green mixtures, prior to combustion synthesis. It was found that the addition of **AAs** strongly affects the composition/morphology of Mo₂NiB₂-containing MMCs. It follows that the addition Cr and V

changes a structural type of boride cell from the orthorhombic to tetragonal one.

The hardness of synthesized MMCs is rather high and attains as large value as 1200 H_v . The highest hardness is exhibited by MMCs alloyed with Cr and V.

Cast Mo_2NiB_2 and Mo_2FeB_2 based metal-matrix composites (MMCs) with good service parameters were prepared by metallothermic SHS for the first time. The process can be recommended for practical implementation in production of cutting tools, tribological materials, moulds, and deposition of protective coatings. The present results can be expected to make a theoretical background for industrial-scale manufacturing of new tungsten-free MMCs with valued properties.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (joint Russia–Turkey project no. 14-08-91374).

REFERENCES

- [1] K. Takagi, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2809–2818.
- [2] B. Yuan, G.-J Zhang, Y.-M. Kan, P.-L. Wang, *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 291–296.
- [3] Y. Yamasaki, M. Nishi, K. Takagi, *J. Solid State Chem.* 177 (2) (2004) 551–555.
- [4] V.I. Yukhvid, V.N. Sanin, A.G. Merzhanov, in: *Processing by Centrifugation*, ed. L.L. Regel, W.R. Wilcox, Kluwer Academic, Amsterdam, 2001, pp. 185–200.
- [5] V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov, V. Yukhvid.. *Open J. of Metal*, 2013, 3, p. 12-24

CAST Ni–Cr–W ALLOY PRODUCED BY SHS: STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES

D.M. Ikornikov¹, V.N. Sanin¹, D.E. Andreev³, Yu.R. Kolobov^{2,3}, S.S. Manokhin^{2,3}

¹ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

² State Research University, Belgorod, Russia

³ Institute for Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

denis-ikornikov@yandex.ru

Due to wide use of heat-resistant Ni–Cr–W alloys in power engineering, aerospace industry, and related areas, there is the everlasting search of new methods for their production, including the technique of SHS metallurgy, also known as metallothermic SHS [1].

This work aimed at comparative analysis of commercial Ni–Cr–W alloy (VZh98 brand, see Tab. 1) with similar SHS-produced alloys.

Tab. 1. Elemental composition of VZh98 alloy (GOST 5632-72).

Ni	Cr	W	Fe	Ti	Al	Mn	C	Si
Base	23.5–26.5	13–16	<4	0.3–0.7	<0.5	<0.5	<0.1	<0.8

Our Ni–Cr–W alloy was prepared from the mixture of commercially available nickel, chromium, tungsten oxides (mean particle size below 100 μm) in the absence/presence of added carbon black. Combustion was carried out in a centrifugal machine as described elsewhere [1, 2].

The SEM images in Fig. 1 suggest that our alloy represents a Ni-based solid solution. No contamination with carbon from a graphite cartridge was observed, as well as any change in the phase composition of resultant alloy. Also, we did not detect any precipitates based on W and Cr.

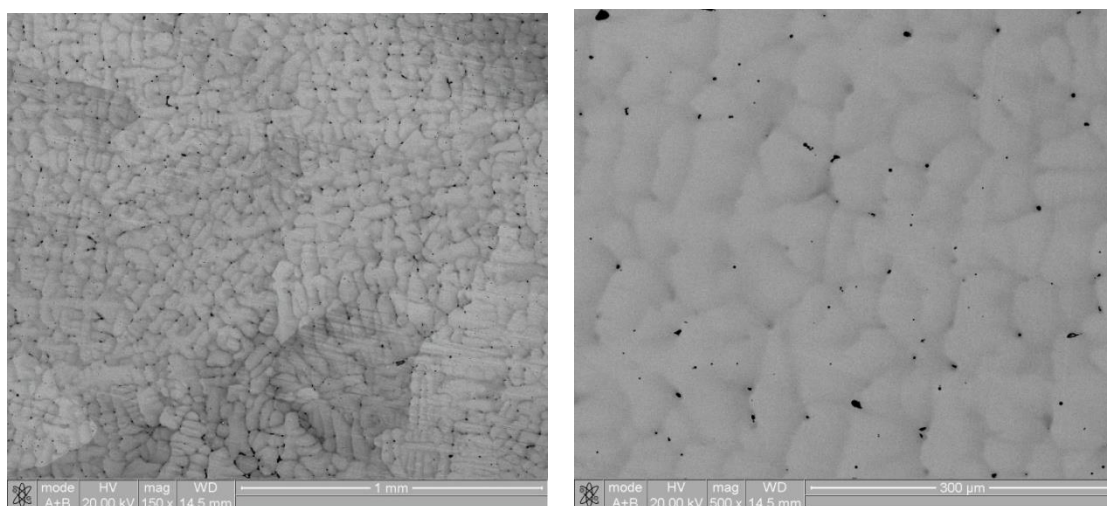


Fig. 1. The outer surface of SHS-produced alloy.

Fig. 2 illustrates the effect of carbon black added in an amount of 0.1 wt %. Within the grid, we detected elevated concentrations of W and Cr. The precipitates are seen to be uniformly distributed over the entire sample volume. The mechanical properties of the alloys under study are characterized in Tab. 1.

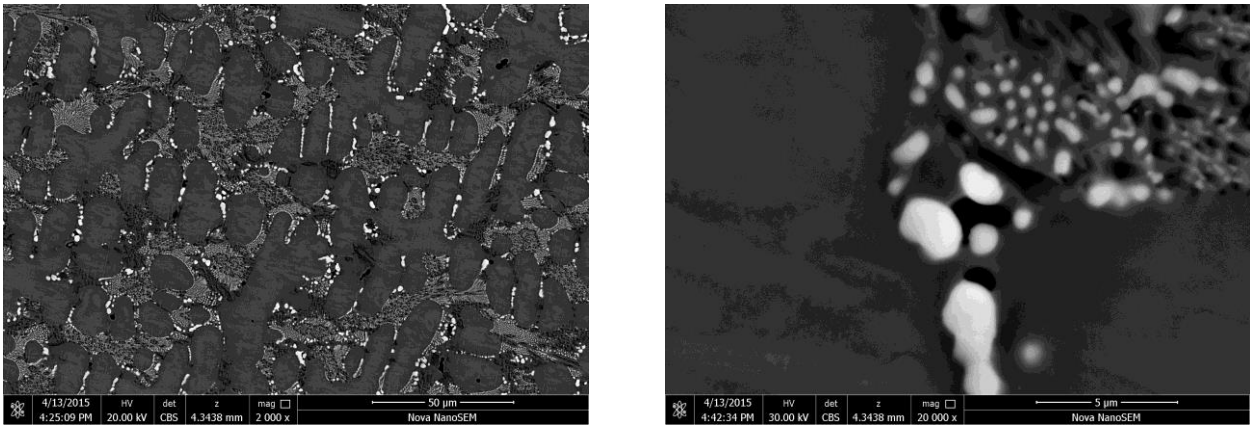


Fig. 2. SEM images of SHS product alloyed with 0.1 wt % C.

Tab. 2. Mechanical properties of the alloys.

	H_v at 20°C	Loading (10 s^{-1}) at 1000°C	
		$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_{cr} , MPa
Commercial alloy (VZh98)	200	20	50
SHS product not alloyed with C	190	90	120
SHS product alloyed with 0.1 wt % C	260	120	145

As follows from Table 2, the SHS product alloyed with 0.1 wt % C takes advantage over the commercial alloy in its strength characteristics. The effect of strengthening can be assigned to the presence of the carbide phase that hampers the motion of dislocations and the process of grain boundary sliding. The resistance to deformation increases due to the formation of the dendrite phase in SHS-produced alloy (Fig. 1).

Thus the fabrication of heat-resistant alloys by metallothermic SHS can be regarded as rather promising.

The work partially was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-08-00398).

REFERENCES

- [1] V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, D.E. Andreev, and V.I. Yuxhvid, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 55, (2014) 613–619.
- [2] V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, N.V. Sachkova, V.I. Yuxhvid, Complex boride metal-matrix composites by SHS under high gravity, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 23, (2014) 151–160. doi 10.3103/S1061386214030091

SHS-PRODUCED Co–Cr–Fe–N–Mn–Al–C CAST HIGH-ENTROPY ALLOY: MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES CONTROL BY TERMO-MECHANICAL TREETMENT.

D.M. Ikornikov¹, V.N. Sanin¹, D.E. Andreev¹, V.I. Yuxhvid¹, N.D. Stepanov², S.V. Zherebtsov², G.A. Salishchev²

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

²Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia
denis-ikornikov@yandex.ru

Multicomponent high-entropy alloys (HEAs) [1] attract the attention of researchers because of their novelty [2, 3] and unique properties [2–4]. So the *fcc* Co–Cr–Fe–Ni–Mn alloy [5] exhibited high ductility at room and cryogenic temperatures [6] and record breaking fracture toughness at cryogenic temperatures [7]; but the yield strength of the alloy was rather low.

There have been many efforts to improve the properties of the CoCrFeNiMn alloy. It was found than the highest strength can be attained in the alloys with a *fcc* matrix strengthened with the particles of some another compound [8]. However, the design of precipitation-strengthened HEAs with optimal properties requires additional efforts.

One of possible candidates for precipitation strengthening is carbon whose presence can be expected to result in precipitation of carbide particles [9]. Many carbon-containing Co–Cr–Fe–Ni–Mn HEAs have already showed encouraging mechanical properties by combining high strength with good ductility. However, the effect of Al on deformation of the alloys has not been explored so far. Although similar studies on carbon effect are available, their results are highly controversial. Mechanisms of deformation and strengthening can be revealed by studying the evolution in microstructure and mechanical properties during cold working [25, 29].

In this work, we explored changes in the structure/properties of high entropy alloy $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.3}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ during its cold rolling. The cast alloy was fabricated by metallothermic SHS from powder mixture of oxides (NiO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2) and Al as a reducing agent as described elsewhere [10]. Thus produced ingots were then used to prepare 10 × 10 mm bars for subsequent rolling at varied conditions. The chemical composition of the as-cast alloy is given in Tab. 1.

Tab. 1. Chemical composition of $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.3}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ alloy.

	Al	C	Co	Cr	Fe	Ni	Mn
At. %	3.37	0.69	22.35	19.67	22.85	22.44	8.62
Wt %	1.65	0.15	23.92	18.57	23.17	23.92	8.64

Some mechanical properties of rolled $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.35}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ alloy—yield strength ($\sigma_{0.2}$), ultimate tensile strength (σ_{UTS}), uniform elongation (ϵ_u), and elongation to fracture (ϵ_f)—are characterized in Tab. 2.

Tab. 2. Tensile properties of $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.35}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ alloy at different stages of cold rolling.

	$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_{UTS} , MPa	ϵ_u , %	ϵ_f , %		$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_{UTS} , MPa	ϵ_u , %	ϵ_f , %
As-cast	210	455	74	80	Annealing at 700°C	870	1060	13	24
20% rolling	545	650	18	25	80% rolling	610	925	25	38
40% rolling	945	980	3.7	7	Annealing at 900°C	530	875	27	41
60% rolling	965	1140	2.3	5.4	Annealing at 1000°C	435	820	36	44
80% rolling	1310	1500	1.3	6.5	Annealing at 1100°C	320	760	40	47

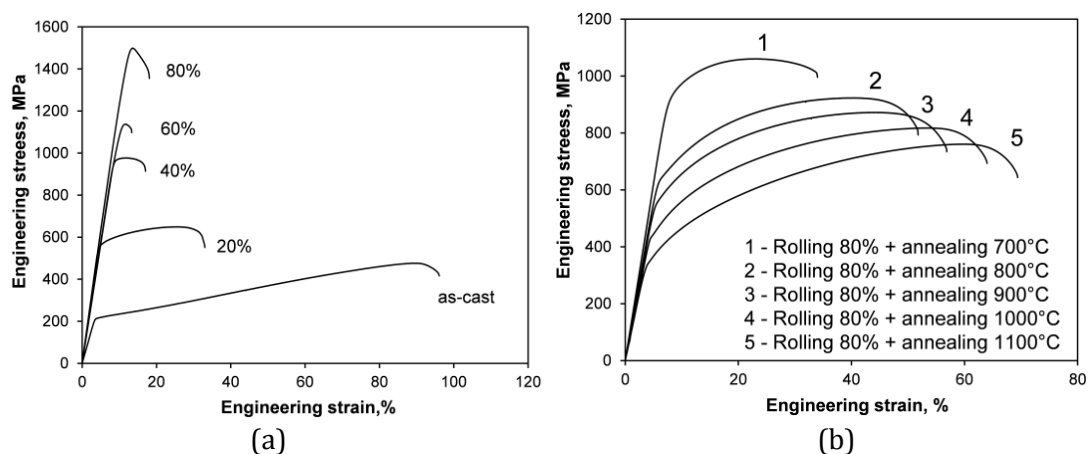


Fig. 1. Tensile stress–strain curves of $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.35}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ after: (a) cold rolling with different thickness reductions and (b) after subsequent annealing at 700–1100°C for 1 h.

The stress–strain curves of the annealed $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.35}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ alloy demonstrate (Fig. 1) that mechanical properties of the alloy can be further tailored by annealing treatment. Apparently, the alloy becomes softer and more ductile with increasing annealing temperature. For example, after annealing at 700°C the alloy still retains high strength: the yield strength and ultimate tensile strength have the values of 870 and 1060 MPa, respectively, at a reasonable ductility of 13 and 25%. An increase in the annealing temperature up to 900°C decreases the material strength, especially the yield strength (530 MPa).

It follows that the cast $\text{Al}_{3.4}\text{C}_{0.7}\text{Co}_{22.35}\text{Cr}_{19.7}\text{Fe}_{22.9}\text{Ni}_{22.4}\text{Mn}_{8.6}$ alloy can be readily fabricated by centrifugal SHS metallurgy in optimized conditions. The present results can be expected to make a background for industrial-scale manufacturing of new micro granules for use in integrated technologies.

The work partially was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-08-00398).

REFERENCES

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303. doi:10.1002/adem.200300567
- [2] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, *Intermetallics* 18 (9), 1758–1765.
- [3] D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley, *Entropy*, 16, (2014) 494–525 (25. doi:10.3390/e16010494
- [4] O.N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle, *JOM*, 66, (2014) 2030–2042. doi 10.1007/s11837-014-1066-0
- [5] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, 375, (2004) 213–218. doi:10.1016/j.msea.2003.10.257
- [6] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, *Acta Mater.*, 61, (2013) 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
- [7] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, *Science*, 345, (2014) 1153–1158. doi 10.1126/science.1254581
- [8] J.Y.Y. He, H. Wang, H.L.L. Huang, X.D.D. Xu, M.W.W. Chen, Y. Wu, X.J.J. Liu, T.G.G. Nieh, K. An, Z.P.P. Lu, *Acta Mater.*, 102, (2016) 187–196. doi 10.1016/j.actamat.2015.08.076
- [9] N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, *J. Alloys Comp.*, 687, (2016) 59–71. doi 10.1016/j.jallcom.2016.06.103
- [10] V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, D.E. Andreev, and V.I. Yukhvid, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 55, (2014) 613–619.

SYNTHESIS OF CERAMIC, METALLIC AND CERAMETALLIC NANOMATERIALS BY SOLUTION COMBUSTION METHOD

A.A. Khort¹, K.B. Podbolotov², V.I. Romanovski³, R.V. Golovach³,
D.N. Sokolov⁴, N.Y. Sdobnyakov⁴

¹A.V. Luikov heat and mass transfer institute of the National academy of sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

²Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141, Belarus,

³Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus

⁴Tver State University, Tver, 170000, Russia

khort.alexander@gmail.com

There is a variety of combustion-based techniques (flame synthesis, self-propagating high temperature synthesis, solution combustion synthesis (SCS), etc) have advantages and could be used for different types of high-quality materials preparation much better than another traditional and novel non-combustion methods. Among them, the different SCS techniques are stood out by opportunity of nanomaterials synthesis. SCS is characterized by cost- and energy efficiency, high synthesis speed and results in particles with a high specific surface area and shape anisotropy. The main advantage of the SCS is using of precursor in form of solution where all the components are mixed in a molecular level and could easily be burned in exothermic mode under low initial combustion temperature.

In this work, we report some new modifications of SCS technique for one-step production of ceramic, metallic and cerametallic nanomaterials for different applications. The main unique feature of our approach is the use of microwave assisted foam preparation and ignition of combustion of precursors in combination with the most effective fuel in each case. That allowed us to obtain ferroelectric, multiferroic, phosphors and catalytic ceramic, metallic and cerametallic nanomaterials with unique structure and enhanced electrophysical and surface properties [1–4]. In addition, the effect of different components' concentration on the phase composition and grain size of resultant solid products were investigated.

It was found that the microwave assistant accelerates water removal, decomposition of fuels and precursors, foam formation and then it promotes hot gases access to whole volume of reaction mixture. These gases promote the heat transfer and initiate solid products nucleation in a whole volume of the precursor practically in the same time after combustion reaction initiation.

We found, that different ferroelectric and multiferroic perovskite-like ceramic nanomaterials (BaTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BiFeO_3 , etc) could be synthesized by our modified SCS method. In this case, such materials are characterized by fine crystallinity (up to 30 nm) and enhanced crystal structure. These promote an increase in dielectric constant, saturation magnetization and decrease in loss tangent and frequency instability.

A variety of high quality Eu^{3+} doped ceramic phosphors nanomaterials with garnet-like crystal structure $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ were synthesized by modified SCS method and the effect of different garnet hosts on their luminescence properties were investigated. It was established that Gd-containing garnet-like structure host are characterized by high emission of Eu^{3+} ions in the red visible range.

Pure metallic Ni, Cu and Co as well as composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}_x\text{O}_y$ nanomaterials were synthesized by our modified one-step SCS method under air atmosphere without any post-reduction. The prepared materials are characterized by fine crystallinity (20–40 nm), high saturation magnetization (52 emu/g for Ni, 137 emu/g for Co) and enhanced coercivity (78 Oe for Ni, 380 Oe for Co and 166 for composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ni}$ material). It was found, that composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}_x\text{O}_y$ (where Me is Fe and Co mixture) could be used as high efficient catalyst for carbon nanotubes synthesis.

So, our modified microwave-assisted one-step SCS method can be used for fast and safe preparation of wide spectrum of nanomaterials for different practical application with enhanced and controllable properties.

REFERENCES

- [1] A.A. Khort and K.B. Podbolotov, *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 23 (2014) 106–111.
- [2] A.A. Khort and K.B. Podbolotov, *Ceramic International*. 42 (2016) 15343–15348.
- [3] A.A. Khort [et al.], *Journal of Solid State Chemistry*. 253 (2017) 270–276.
- [4] K.B. Podbolotov [et al.], *Combustion Science and Technology*. (2017) DOI: 10.1080/00102202.2017.1334646.

A NEW SYNTHESIS PATHWAY FOR MOLYBDENUM CARBIDE NANOPOWDER BY SOLUTION COMBUSTION

Hasmik Kirakosyan¹, Khachik Nazaretyan¹, [Sofiya Aydinyan](mailto:sofiya.aydinyan@gmail.com)^{1,3}, Manvel Tumanyan², Suren Kharatyan^{1,2}

¹A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA, 0014, 5/2, P.Sevak str., Yerevan, Armenia

²Yerevan State University, 0025, 1, A. Manukyan str., Yerevan, Armenia

³Tallinn University of Technology, Ehitajate 5, 19086, Tallinn, Estonia

sofiya.aydinyan@gmail.com

Molybdenum carbide nanopowder has attracted considerable interest for technological applications because of its high chemical stability, high hardness and excellent resistance against mechanical and corrosive wear [1]. In addition, molybdenum carbide shows catalytic properties similar to those of noble metals, which makes it promising catalyst for a wide range of reactions, such as methane reforming, ammonia synthesis, water-gas shift reaction, acetone condensation and isomerization, amination, etc. Exothermic reactions, especially solution combustion synthesis (SCS) or sol-gel combustion synthesis may serve as a promising route for rapid and direct synthesis of nanomaterials. Here we report a novel route for the synthesis of nanosized molybdenum carbide by the solution combustion synthesis (SCS), which involves self-sustained reactions in a solution of metal containing oxidizer and water-soluble organic fuel. Molecular-level mixing of reactants and large amount of gases produced during the synthesis provide the formation of nanostructured product with high specific surface area. In addition, the oxidizer and reducer form chelate complexes, which increases salt's solubility and promotes formation of product's homogeneous nanostructure.

In this work, we have studied SCS of Mo₂C using ammonium heptamolybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O-AHM), and organic fuel (e.g., glycine, alanine, glucose, etc.) that are satisfying to the main conditions of SCS, i.e sufficient exothermicity and self-propagation of reaction. For the increasing of reaction enthalpy ammonium nitrate and regulated flow of gaseous oxygen were utilized. Thermal analysis setup (high speed temperature scanner (HSTS-1, IChPh NAS RA) was used to heat SC products by a given rate to promote carburization of the SCS products, as well as to explore the reactions' mechanism at high heating rates [2].

Thermodynamic calculations were performed in the AHM-fuel systems at the presence and absence of ammonium nitrate and/or oxygen using ISMAN-THERMO software package. Calculations ascertain the possibility of molybdenum carbide formation by the solution combustion synthesis from the carefully selected initial mixtures. Moreover, at chosen certain conditions Mo₂C is the only condensed product. Outside the area of Mo₂C formation, the reaction condensed products are multiphase and contain mainly MoO₂ & MoO₃, as well as a mixture of MoO₂ & Mo₂C. When using oxygen as supplementary oxidizing agent, it becomes possible to expand the range of molybdenum carbide formation by the temperature and initial mixture composition. Based on preliminary thermodynamic calculations experiments were performed in a variety of AHM-fuel systems.

In the AHM-C₆H₁₂O₆ system process was initiated in the presence of ammonium nitrate and/or due to regulated flow of oxygen, leading to the formation of molybdenum (IV) oxide, molybdenum and some amount of molybdenum carbide. Then, appropriate amount of glucose has been added to the product, heated by HSTS-1 setup at V_h=100°/min up to 1200°C and held for 2 min. As a result, it is completely converted to molybdenum carbide. Specific surface area of Mo₂C measured by adsorption analysis method was about 10m²/g. According to microstructural examinations, combustion product contains spherically symmetric nanoparticles (~ 50nm) (fig. 1). The catalytic activity of nanosized molybdenum carbide on model catalytic reaction, particularly catalytic conversion of isopropyl alcohol has been studied. It is well known that in the presence of metal and semiconductor catalyst isopropyl alcohol is mainly converted to acetone and hydrogen. Based on the fact that molybdenum carbide facilitates a rapid electron transfer for the hydrogen evolution

reaction, it can be assumed that in the presence of this catalyst the reaction must proceed towards the production of acetone. However, experiments showed that the conversion of isopropyl alcohol

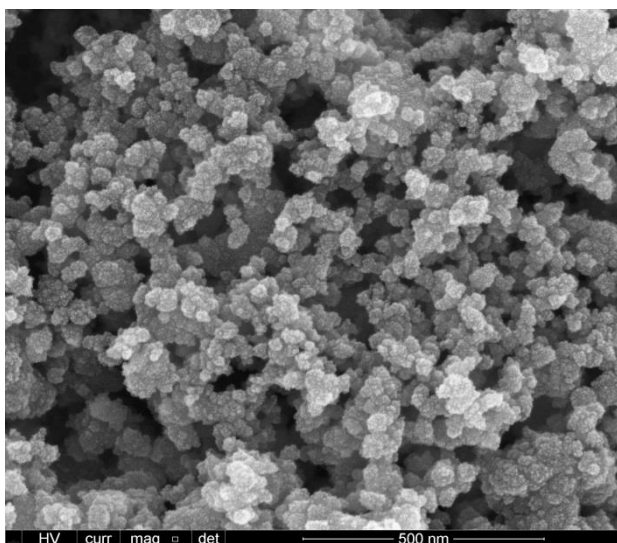


Fig.1. Microstructure of SCS product obtained at programmed heating in the presence of glucose, $V_h=100^\circ/\text{min}$, $T_{\text{max}}=1200^\circ\text{C}$

in the presence of Mo_2C as a function of temperature can proceed both in the direction of propylene formation and/or acetone production. At low temperatures, the selectivity of acetone is low and the reaction of propylene formation is favorable. With the increasing temperature up to 170°C , the selectivity of acetone increases, whereas further increase in temperature leads to decrease of acetone amount.

Thus, solution combustion synthesis combined with the subsequent fast heating of SCS products generates a novel approach of preparation of molybdenum carbide, using ammonium heptamolybdate and organic reducers (glycine, alanine, glucose, etc.) as starting materials. SCS temperature and composition of the products were governed by changing the AHM-organic fuel ratio, the type of

organic reducer, the rate of gaseous oxygen flow and quantity of ammonium nitrate. It has been revealed that depending on the temperature, molybdenum carbide can act as a catalyst for both dehydration and dehydrogenation of isopropyl alcohol.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support of the State Committee of Science MES of RA (SCS Project 15T-1D196).

References

- [1] Edelstein A.S., Cammaratra R.C.//Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications, Second Edition, Talyor&Francis LLC, 1996, p. 598.
- [2] Nepapushev, Kirakosyan K.G., Moskovskikh D.O., Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. //Intern. Journal of SHS, 2015, v. 24, No.1, pp. 21–28.

DIFFUSION-BARRIER PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF SUPERHARD TiAlSiCN-BASED FILMS OBTAINED BY PVD USING SHS-CATHODES

Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, K.A. Kuptsov, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov

National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky pr., 4, Moscow 119049, Russia
kiruhancev-korneev@yandex.ru

The Ti-Al-N protective coatings are widely used in practice (metal cutting and forming tools, roller bearings and other machine parts) because of their high mechanical and tribological properties, good thermal stability and excellent oxidation resistance. The Si incorporation into the Ti-Al-N coating resulted in the formation of nanocomposite structure with the (Ti,Al)N crystallites embedded in the amorphous SiN_x matrix. Nanocomposite structure of the Ti-Al-Si-N coatings promoted to the increasing of the hardness and maximal usage temperature. C-doped Ti-Al-N coatings are characterized by improved tribological properties due to the solid lubricant effect of the amorphous carbon. Recently developed Ti-Al-Si-C-N coating on Al₂O₃ model substrate show high thermal stability of structure and extremely high hardness ~40 GPa up to 1300°C. But for the practical application it's very important to have the high diffusion barrier properties of coatings. The aim of the present work is to investigate the diffusion barrier properties, thermal stability, and oxidation resistance of the Ti-Al-Si-C-N base coatings as well as multilayer (ML) TiAlSiCN/SiBCN and TiAlSiCN/AlO_x coatings with additional layers which improve listed characteristics.

TiAlSiCN coatings were deposited using magnetron sputtering of composite targets produced by self-propagating high-temperature synthesis. ML coatings were manufactured by step-by-step magnetron sputtering (TiAlSiCN layer) and ion sputtering (SiBCN or AlO_x layers). NiCrAlW disks and alumina plates were used as the substrates. To reveal the diffusion barrier properties and oxidation resistance the as-deposited coatings were subjected to the air annealing at temperatures from 800 to 1000°C. Additional thermo-cycling experiments for 20, 50, and 100 cycles (20-1000°C) were fulfilled. Thermal stability of coatings was estimated by vacuum annealing. The structure, chemical and phase composition of as-deposited and thermal-treated coatings were studied by means of glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy. The coatings were characterised in terms of their hardness, elastic modulus, and elastic recovery.

Results obtained show that in the ML coatings the SiBCN and AlO_x layers play role of the barriers against Ni diffusion from the substrate into the coating and thus significantly improve the thermal stability of whole ML coating. TiAlSiCN/SiBCN and TiAlSiCN/AlO_x coatings on Al₂O₃ substrates also demonstrate better oxidation resistance (critical temperature of 1100°C) and thermal stability (1400°C) than basic TiAlSiCN coating. Combination of high diffusion barrier properties, high oxidation resistance and mechanical properties makes TiAlSiCN/SiBCN and TiAlSiCN/AlO_x coatings promising candidates for protective purposes to be used in different high-temperature applications.

COMPARATIVE STUDY OF THE Zr-B-(N), Zr-Si-B-(N), AND Zr-Al-Si-B-(N) HARD COATINGS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING OF SHS-TARGETS

Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, N.V. Shvindina, A.V. Bondarev, N.S. Kozlova, E.A. Levashov

National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky pr., 4, Moscow 119049, Russia
kiruhancev-korneev@yandex.ru

ZrB₂-based coatings demonstrate relatively high hardness and wear resistance, low friction coefficient but have low working temperature limited by 700-800°C. It's well known that oxidation resistance and thermal stability of the boride coatings can be enhanced by Si and Al alloying. The goal of this work is a complex investigation of the Zr-B-(N), Zr-Si-B-(N), and Zr-Al-Si-B-(N) coatings, including estimation of high-temperature tribological characteristics, thermal stability, oxidation resistance, and diffusion barrier properties.

The ZrB₂, ZrSiB, and ZrAlSiB cathodes produced by self-propagation high-temperature synthesis technology were subjected to magnetron sputtering either in a pure Ar and N₂ atmosphere, or in a gaseous mixture of Ar+15%N₂. Molybdenum, quartz, alumina, NiCrAlW and WC-Co alloys were used as substrate materials. To evaluate the high-temperature oxidation resistance, diffusion-barrier properties, and thermal stability, the coatings were annealed in air atmosphere at various temperatures range from 500 till 1500°C. The structure of as-deposited and heat-treated coatings was studied by means of X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman and FTIR spectroscopy. The mechanical properties of the coatings were measured using nanoindentation and scratch-testing. The tribological properties were evaluated using impact-tester and high-temperature ball-on-disc tribometer. Optical and electrical properties of coatings were also examined.

Results obtained show that Zr-Si-B-(N) and Zr-Al-Si-B-(N) coatings deposited at low nitrogen partial pressure consist of nanocrystallites of hexagonal ZrB₂-phase, 1-3 nm in size (3-5 times smaller compared to undoped coating) and amorphous regions. N-rich coatings exhibit fully amorphous structure. The maximum hardness 26 GPa, Young's modulus 260 GPa, and elastic recovery 60% were determined for Zr-Si-B-(N) coatings deposited in Ar-15%N₂. The addition of nitrogen significantly increased wear resistance in sliding and impact conditions. Zr-Si-B-(N) coatings showed good oxidation resistance at 1000°C. Maximal oxidation resistance (T_{ox}>1400°C) was achieved for low-nitrogen Zr-Si-B-(N) coatings. High protective properties of Zr-Si-B-(N) coatings are due to formation of dense SiO₂ top-layer reinforced with ZrO₂ nanoparticles which impedes penetration of oxygen into the depth of coating. The mechanical properties and oxidation resistance of Zr-B-(N) and Zr-Al-Si-B-(N) coatings were markedly lower compared to Zr-Si-B-(N) deposited at the same nitrogen partial pressure. Combination of relatively high hardness, good tribological properties, and high oxidation resistance makes Zr-Si-B-(N) coatings promising candidates for protective purposes to be used in high-temperature applications.

MAX-BASED MATERIALS PREPARED BY SHS

Jerzy Lis and Rafał Chlubny

AGH University of Science and Technology
Faculty of Materials Science and Ceramics; Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland
lis@agh.edu.pl

Authors present results of own works on the interesting group of advanced ceramics called MAX phases. They have a layered structure in nanoscale with heterodesmic covalent chemical bonds compare to natural silicates, graphite or graphene. They gain their name due to the a $M_{n+1}AX_n$ stoichiometry, where M is an early transition metal, A is an element of A groups (mostly IIIA or IVA) and X is carbon and/or nitrogen. Heterodesmic structures of these phases are hexagonal, specifically layered and involve at least two types of chemical bonds metallic, covalent or ionic. They consist of alternate near close-packed layers of M_6X octahedrons with strong covalent bonds and layers of A atoms located at the centre of trigonal prisms. The M_6X octahedral, similar to those forming respective binary carbides, are connected one to another by shared edges. Different type of MAX phases labelled 211, 312 or 413 (and even the higher order such as 514, 615, 716) are recognized in the literature.

This uncommon heterodesmic layered structure of MAX phases gives as a result set of unique properties which locates them on the boundary between metals and ceramic filling the gap between these two types of materials. They combine some features characteristic for metals such as low hardness, good compressive strength, high fracture toughness, ductile behaviour, good electrical and thermal conductivity with high stiffness, moderately low thermal expansion coefficient and excellent thermal and chemical resistance typical for ceramics.

The MAX phases may find many potential applications depending on the features they possess⁶⁻¹⁰. Thanks to the their mechanical properties they can be used e.g. as a part of ceramic based armours based on functionally graded materials (FGM) for armoured personal carriers, patrol vehicles, helicopters or even main battle tanks. They can also be used as a matrix in ceramic-based composites reinforced by covalent phases. They are known for their excellent electric conductivity and their metal like resistivity drops linear with decreasing temperature (in fact Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 conducts better than titanium metal). They are known to be good thermal conductors therefore they can be used as a heating elements (e.g. Ti_2AlC , Ti_3SiC_2). They have also high temperature stability and even at high temperatures they do not melt but decomposed into regular carbides or nitrides enriched with A element liquids. They are also known for their high thermal shock resistance and chemical resistance in oxygen atmosphere. Potential applications of these materials are wide and varies from mentioned above lightweight armours, protective layers, high temperature oxidation resistant elements, heating elements, cladding materials for nuclear applications and many others.

The MAX phases materials can be manufactured by numerous methods including hot pressing (HP), hot-isostatic pressing (HIP), pressureless sintering (PS), slip casting or thin film techniques. The one of the most promising is Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS)¹¹⁻¹³. The combined effects of rapid heating and cooling effects can generate in many case new materials in form of like solid solutions, multiphase composition, non-equilibrium phases, etc. These phenomena proved to be very useful in the synthesis of such complex materials as MAXes^{6, 14, 15}.

Authors presents results of works on using of SHS and sintering processes in order to obtain of MAX-phase materials in the system of Ti-Si-Al-C-N with very interesting performance both mechanical and functional. The ability to mix and use both groups of MAX's properties, i.e. more metallic and/or ceramic ones, gives very interesting application possibilities (Fig. 1).

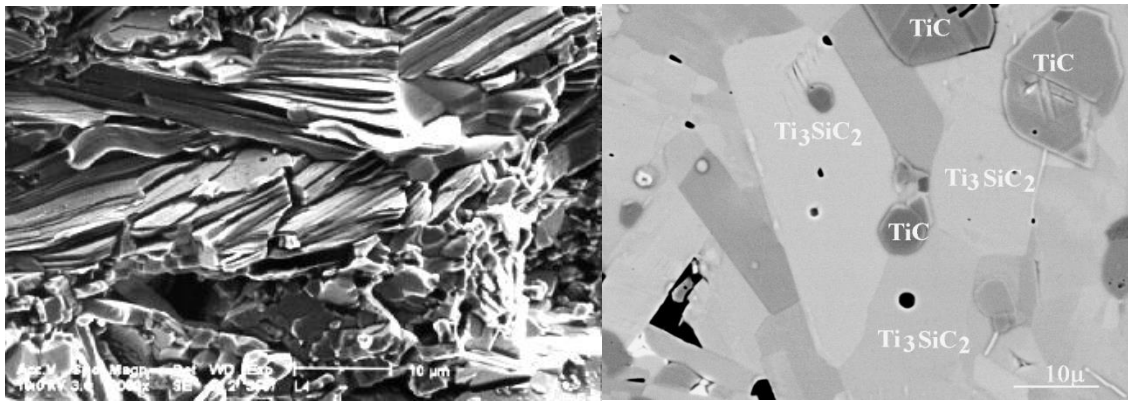


Fig. 1. Microstructure of Ti_3SiC_2 – based polycrystals

REFERENCES

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternare Verbindungen (H-Phase). *Monatsh. Chem.* 94, 1963, p. 672-678
- [2] H. Nowotny, Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.* 2 1970, p 27
- [3] M.W. Barsoum: The $\text{M}_{\text{N}+1}\text{AX}_\text{N}$ Phases a New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates – *Prog Solid St. Chem.* 28, 2000, pp. 201-281
- [4] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Hogberg, and L. Hultman, "The $\text{M}_{(\text{n}+1)}\text{AX}_{(\text{n})}$ phases: Materials science and thin-film processing," *Thin Solid Films*, 518[Feb.] 1851–78 (2010).
- [5] N.J. Lane, M. Naguib, J. Lu, L. Hultman, and M.W. Barsoum, "Structure of a new bulk $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ MAX phase produced by the topotactic transformation of Ti_2AlC ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32[Sep.] 3485–91 (2012).
- [6] L. Chlubny, J. Lis "Properties of Hot-pressed Ti_2AlN Obtained by SHS Process", *Advanced Ceramic Coatings and Materials for Extreme Environments II*, 2012, Wiley, p. 171-177
- [7] Y. Bai, X. He, C. Zhu, G. Chen " Microstructures, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Bulk Ti_2AlC Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Combustion Synthesis with Pseudo Hot Isostatic Pressing ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [1], 2012, p. 358–364
- [8] Michel W. Barsoum; "MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides", Wiley, 2013, 436 pages
- [9] M. Radovic, M. W. Barsoum; "MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, 92 [3], 2013, p. 20-27
- [10] J. Lis, "Spiekalne proszki związków kowalencyjnych otrzymane metodą Samorozwijającej się Syntezy Wysokotemperaturowej (SHS)" – *Ceramics 44* : (1994) (in Polish)
- [11] J. Lis, D. Kata, M.M. Bućko, L. Chlubny, D. Zientara, „Composites Produced by SHS Method – Current Development and Future Trends” *Adv. Sci. Tech.* 63 (2010), 263-273
- [12] J. Lis, "Combustion Synthesis (SHS) of Complex Ceramic Materials", *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials*, VII Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol 34, Issue 8, ed. Wiley, 2013, 57-69
- [13] R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz "Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2 " *J. Europ. Ceram. Soc.* 5 (1989) 283-287
- [14] L. Chlubny, J. Lis, K. Chabior, P. Chachlowska, C. Kapusta "Processing and properties of MAX phases – based materials using SHS technique", *Archives of Metallurgy and Materials*, 2015 vol. 60 iss. 2A, s. 859–863

COMPOSITE DISPERSION HARDENING MATERIALS BASED ON TITANIUM CARBIDE

O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina

National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky pr., 4, Moscow 119049, Russia
manakova_ol@mail.ru

The development of composite materials suitable for operation in high temperature conditions, extreme loads and corrosive environments is one of the main tasks of modern materials science. It is possible to achieve an increase in the physical and mechanical properties of materials due to dispersion hardening (DH) effect in the process of heat treatment of alloys with a metastable structure. Materials with metastable structure could be produced by SHS due to high reaction rates and a large temperature gradient. Materials with the possibility of dispersion hardening include alloys based on titanium carbide doped with transition metals of Groups IV-VI of the Periodic Table of Elements, which have significant solubility.

The phase and structure formation in the combustion wave of SHS and after annealing in vacuum of Ti-Zr-C and Ti-Nb-C alloys with a nickel-based binder were studied.

For the Ti-Zr-C system, it is established that grains (Ti,Zr)C are formed in the combustion zone. In the past combustion zone zone, growth of carbide grains and separation into two carbide phases (Ti,Zr)C and (Zr,Ti)C in alloys with a Zr > 11% content were observed. During the cooling process, the intermetallic interlayer crystallized in the binder as the Laves phase (Ni,Co)(Ti, Zr)₂ (alloy with 5% binder) or intermetallide Ti(Ni,Co) (alloys with 20 and 30% binder). As the amount of binder increased, the size of the carbide grains decreased from 2.5-4.0 μm (material with 5% binder) to 0.5-1.0 μm (with 30% binder).

After annealing, the amount of (Zr,Ti)C and intermetallic phases increased due to the decomposition of the supersaturated solid solution of carbide (Ti,Zr)C. In samples with Zr concentration more than 22%, after the heat treatment, the phase composition of the binder changed: in addition to the Ti(Ni,Co) phase, a small amount of intermetallide ZrCo₂ with a grain size of less than 0.1 μm was found.

In the Ti-Nb-C system with a binder, the phase and structure formation also passed through several stages: the formation of grains (Ti,Nb)C in the combustion wave, in the past combustion zone, the growth of carbide grains, the formation of Ti and Nb concentration gradient inside them, and the crystallization of the binder. A particular feature of this system was the formation of excess β-solution (Ti,Nb) phase with a low content (5%) of binder. During annealing, excess Nb was released from the carbide phase and its interaction with the binder led to the formation of nanosized NbCo₂, Ni₃NbAl, and Ni₂NbAl phases in the sample with a 30% binder. Also in this alloy, distribution of Ti and Nb in carbide phase was inhomogeneous: central part of grain had high Ti and low Nb concentration, and on the contrary the periphery – low Ti and high Nb concentration. In case of the sample with 20% binder formation of the solid solution based on (Cr, Al) was observed. The size of the carbide phase in alloys with 20 and 30% binder did not exceed 1.0 μm.

The presence of the binder allowed to reduce significantly the residual porosity of the samples (up to 1%) and thereby increased the hardness by a factor of 2 compared to the material without binder that improved the strength characteristics of materials.

The developed composite materials of Ti-Zr-C and Ti-Nb-C systems with a nickel binder are recommended for use as electrodes for electro-spark deposition of heat and wear-resistant coatings.

BIOMEDICAL APPLICATIONS OF SHS-PRODUCTS

A.I. Omelchenko¹, E.M. Kasianenko^{1,2}, Yu.M. Alexandrovskaya^{1,2}
P.Yu. Gulyaev³, M.K. Kotvanova³, S.S. Pavlova³

¹Federal Scientific Research Centre “Crystallography and photonics”, Institute of Photon Technologies of the Russian Academy of Sciences, 59 Leninskyi Prospect, 119333 Moscow, Russia

²Lomonosov Moscow State University 1-73 Leninskie Gory str., 119991 Moscow, Russia

³Ugra State University, 16 Chekhova str., 628012 Khanty-Mansysk, Russia

omelch@laser.ru

Recently, the penetration of the method of SHS into various fields of science and technology was observed [1,2]. Search for the use of SHS-products finds more and more unexpected areas of their application: in scientific research, in industrial production, energy-saving technologies, etc.

In this paper, new biomedical applications of SHS for creating biofunctional nanoparticles are presented. These nanoparticles were obtained by mechanoactivation, mechanical and laser fragmentation followed by separation of SHS – products, so called oxide bronze of transition metals: Ti, Mo, W. Oxide bronzes of such metals are complex oxides, in chemical composition corresponding to the formula: $A_xO \cdot BO_y$, where $A=K, H, Na$; $B=Ti, Mo, W$; $0 < x < 2$; $y=2,3$, and structure belong to intercalation clusters in solid interstitial solutions. Optical, mechanical, electrical and magnetic, as well as photothermal properties of nanoparticles obtained are investigated.

The possibilities of applying bioconfunfunctional nanoparticles in medical technology of laser activation of regeneration processes in cartilaginous tissues during frostbite, bioengineering and photothermal therapy are considered.

REFERENCES

- [1] P.Yu. Gulyaev, M.K. Kotvanova et al. Nanotechnologies in Russia (2012) 7 (3-4), 127-131
- [2] E.N. Sobol, Yu.M. Alexandrovskaya (Soshnikova) et al. Biomedical Optics Congress OSA. (2016) Brain, Cancer, OTS, Transplantation. 25-28 April, Boston, USA.

SYNTHESIS AND CONSOLIDATION OF COMPOSITES BASED ON TiB_2 AND ZrB_2 WITH CERAMIC BINDER

V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadanov

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia.

vladimir@ism.ac.ru

The development of refractory ceramic composites that retain their efficiency in extreme conditions of high temperatures and corrosive environments is an urgent task of developing modern technologies of machine building, metalworking, nuclear power engineering, and aircraft building. Promising materials for solving these problems are high-temperature ceramic composites based on B_4C - TiB_2 , B_4C - ZrB_2 systems with low specific gravity, high hardness, strength, corrosion resistance under extreme operating conditions.

SHS compaction is a promising way of producing ceramic composites. Advantages of the method are: simplicity of hardware design, practical absence of energy costs, short process time and the possibility of obtaining large-sized products from ceramic composites.

The purpose of this work is to study the possibility of obtaining high-temperature ceramic composites based on borides of titanium and zirconium using the B_4C ceramic matrix, and to study the effect of the composition of the reaction mixture on the formation of the phase composition and microstructure of SHC composites and on the physical and mechanical characteristics of the composites.

Thermodynamic analysis of SHS systems has shown that the equilibrium synthesis products are refractory compounds that are used as the dispersed phase (TiB_2 and ZrB_2) and the ceramic bond (B_4C).

To increase the efficiency of compaction and to reduce the residual porosity of the desired product, exothermic synthesis was carried out using a chemical oven. The chemical oven was compressed from a stoichiometric mixture of titanium and boron powders. It consisted of two layers. Between these layers was placed a briquette, pressed from the target reaction composition. This allows increasing the fraction of the liquid phase in the final product and reducing the rate of its cooling.

X-ray phase and microstructural analyzes have shown that the final products of the synthesis are the refractory compounds TiB_2 , ZrB_2 and B_4C . The influence of the composition of the reaction mixture on the formation of the phase composition and microstructure of ceramic composites was studied. It was found that the B_4C bond content significantly influences the formation of the microstructure of SHS composites.

Studies have shown that both composites consist of a dispersed phase – TiB_2 , ZrB_2 and a ceramic bond – B_4C . For a ceramic composite B_4C - TiB_2 with a content of 20 wt. % of the B_4C bond, the average particle size of the titanium diboride particles is 10-15 μm . With an increase in the B_4C content in the final product to 50%, the average grain size of TiB_2 decreased to $1 \pm 0.5 \mu\text{m}$, which was due to a decrease in the combustion temperature. For the obtained ceramic composite B_4C - TiB_2 , with a binder content (B_4C) in the composite of 30-40 wt. % Vickers hardness $\text{HV}=39.1$ - 44.8GPa and bending strength $\sigma_{\text{bend.}}=140$ - 210MPa are achieved.

Qualitatively similar results were obtained for the composite B_4C - ZrB_2 . With a B_4C binding content of less than 10 wt.% A uniform ceramic composite with a grain size of ZrB_2 of 10-20 μm was formed. Increasing the B_4C content to 20 wt.% Leads to a decrease in the particle size of ZrB_2 to $2 \pm 5 \mu\text{m}$. When the content of the ceramic binder (B_4C) in the composite is 15-20 wt.% the Vickers hardness $\text{HV}=24.5 \text{GPa}$ is achieved.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-08-00705).

PROGRESS IN SCIENCE AND PRACTICE OF SHS AND SOME NEW UNSOLVED PROBLEMS

A.S. Shteinberg

IPChPh RAS, 1 Prospekt akademika Semyonova, Chernogolovka, 142432, Russian Federation; ALOFT
Chemical Engineering & Materials Science, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA, 94708, USA
ashteinberg@gmail.com

For half of a century, a number of significant results were obtained in the science and practice of SHS. The classical combustion theory was suggested and developed by A.G. Merzhanov and his school. As a result, some beautiful formulae describing important patterns of the SHS front propagation as well as some characteristics of the products of synthesis in heterogeneous systems were constructed. However, as it was pointed out by A.G. Merzhanov, some problems related to gasless combustion remain unsolved.

In the classical combustion theory, mostly thermodynamic approach was used to obtain correct values of the maximum combustion temperature (the most important parameter influencing the flame front propagation velocity). In SHS this parameter does not play a major role, and the properties of the SHS product are significantly influenced by other processes including those in the preflame zone (degassing, melting, capillary spreading, etc) and, especially, in the zone of cooling of the primary synthesis product. There, a number of poorly studied processes including crystallization of melted and amorphous products and sintering of cooling powders occur. In the theory of SHS front propagation, the kinetics of the process affecting the front propagation velocity has not been thoroughly studied. Initially, it was suggested that the reaction rate was limited by the reaction solid state diffusion characterized by a huge range of the activation energy values. However, this disagreed with the fact that completely different mixtures were burning with very similar rates. This experimental observation gave an idea that the decisive role in the primary interaction was played by the diffusion in the liquid phase of one of the components or in melted eutectics formed due to reaction of this component with the contaminants. The correctness of this idea was experimentally confirmed using SHS in multilayer foil samples (Ni + Al, etc.), and it became a basis for a simple theory of gasless SHS rate quantitatively describing a dependence of the combustion rate on the reagent particle size.

A number of new qualitative results regarding patterns of SHS as a whole and its stages seem to be very interesting. New experimental approaches (and setups) were used to study kinetics and macrokinetics of fast gasless SHS reactions under static conditions and under high-speed (hundreds of m/s) deformation of the sample. At identical high temperatures, the reaction rate in a sample experiencing high-speed deformation was found to exceed the reaction rate under static conditions by the 5-6 orders of magnitude. This observation allowed one to come to a conclusion about mechanochemical nature of SHS reaction under the conditions of high-speed deformation of the sample. Thus we (in collaboration with V.E.Fortov) laid the foundation for gasless detonation theory the correctness of which was later confirmed.

Another interesting new topic in the field of the theory and practice of gasless SHS of tooling materials is the analysis of the effect of the product cooling time on its properties. Some qualitatively new materials and items (which cannot be manufactured using methods of classical powder and ceramics technologies) can be produced by slow cooling of large-scale items (obtained by SHS-pressing) and medium-scale items (obtained by electrothermal explosion based technique or cooling controlled by Joule heating).

PHENOMENA OF INTERFACIAL SPONTANEOUS CHEMICAL REACTIONS IN DIAMOND BASED COMPOSITE MATERIALS

D.A. Sidorenko, P.A. Loginov, E.A. Levashov

National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky pr., 4, Moscow 119049, Russia
dsidorenko@inbox.ru

Diamond composite materials are widely used in different technology fields, including manufacturing of heat sink and heat spreader devices, as well as cutting tools. Performance of such composite materials depends on characteristics of diamonds, mechanical and tribological properties of the matrix and the matrix / diamond interface. The main disadvantage of this type of materials is the low adhesion strength between the diamond grain and the binder, which results in high thermal resistance of heat-conductive materials at their interface and premature diamond grains chipping during the use of diamond tools. To exclude these drawbacks, diamond grains are often coated by tungsten or tungsten carbide. Thermal conductivity of tungsten and its carbides is higher than that of other carbide-forming elements, such as Ti, Cr, Zr, etc. Furthermore, tungsten carbide coatings prevent diamond graphitization due to the relatively low coefficient of carbon diffusion through the WC layer.

In present work a new approach to design of diamond containing composite material have been suggested. Conditions for self-assembling coating formation on diamond grains during sintering with a metal matrix are determined. These coatings consists of tungsten or tungsten carbide, that can improve adhesion strength between the diamond grain and the binder. As functional additives (precursors) for coatings formation W, WC and WO₃ were used. The mechanism of spontaneous formation of coatings on diamond surface during sintering with metal binder in the presence of precursor nanopowders is studied. The driving force of coating formation is a chemically activated gas-phase mass transfer of WO₃ to the diamond surface, its chemisorption, and subsequent reduction and carbidization.

The authors acknowledge Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant No. 16-08-01180.

REGULARITIES AND MECHANISMS OF AUTOWAVE SYNTHESIS OF ALUMINUM AND CHROMIUM OXYNITRIDES (Al-Cr-O-N)

S.L. Silyakov, P.A. Miloserdov, V.A. Gorshkov, V.I. Yuxhvid

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

ssl@ism.ac.ru

During burning thermite highly-exothermic mixtures with an excess of aluminum in a nitrogen atmosphere to 2-3% (by weight) of nitrogen is a part of the oxide phase combustion [1-4]. Introduction of aluminum nitride in the starting mixture can increase the nitrogen content and get cast aluminum oxynitrides with a nitrogen content of 8-10%.

The present study is aimed at obtaining oxynitrides Al-Cr-ON, as well as the study of the principles and mechanisms of their synthesis. For the synthesis of cast oxynitrides used a mixture of oxide of chromium, aluminum and aluminum nitride. The synthesis was performed in a laboratory reactor under nitrogen pressure of 0.1 to 16 MPa. Mass of the mixture ranged from 10 to 100 g. Mixture is burned in graphite refractory or transparent quartz glasses. In experiments conducted video, thermocouple measurements, quenching the intermediate states. Synthesis products were examined by classical chemical analysis and metallography, X-ray and local X-ray analysis.

Visual observations and video, thermodynamic calculations and analysis of the products of synthesis provided a general idea of the autowave synthesis Al-Cr-O-N. After ignition of the mixture a flat flame front forms, which moves in the mixture at a constant speed. In the combustion wave is the chemical conversion of the mixture in the combustion products. After the completion of the combustion process of the subsequent cooling of the melt is formed by the phase composition and structure of the final product.

The experiments were carried out a detailed study of burning of $\text{CrO}_3 + \text{Al}$ c different content AlN (α) in it. Product of combustion of the mixture with $\alpha = 0$ has the cast look and a solid solution of $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$. With increasing n from 0 to 60% linear burn rate decreases monotonically from 7 to 0.7 cm / s and reaches a limit burning at $\alpha = 60\%$, and the nitrogen content in the final product will increase from about 1 to 10% by weight. In the interval $0 \leq \alpha \leq 25\%$ of the single-layer combustion product has molded form, and at $25 \leq \alpha \leq 60\%$ - sintered. X-ray analysis showed that, depending on the nitrogen content in the products they represent oxynitrides Al-Cr-O-N with different nitrogen content in them.

To detail the mechanism of chemical reactions in combustion waves studied mixtures the possibility of burning mixtures $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ was studied. Experiments have shown that the combustion mixture in the range of possible $0,25 \leq \alpha \leq 4$. Maximum calculated temperature of combustion is achieved at $\alpha = 1$ and is 2800K. Products of combustion mixtures combustion temperature above 2500 K are two-phase structure: in cast oxynitride matrix distributed large particles of chromium nitride. The maximum content of nitrogen in the oxynitride matrix at $\sim 8\%$ (by weight). The results obtained show that the combustion mixtures $\text{CrO}_3 + \text{Al} + \alpha\text{AlN}$, aluminum nitride may be involved not only in the formation of oxynitrides (Al-Cr-ON), but also in the reconstruction of chromium oxide.

REFERENCES

1. С. Л. Силяков, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, Т. И. Игнатъева. Химическая физика, 2013, том 32, № 5.
2. С.Л. Силяков, В.А.Горшков, В.И. Юхвид. ФГВ, 2012, т.4, № 48, с. 63-67
3. E.A.Levashov, A.S. Rogachev, V.V. Kurbatkina, Yu.M. Maksimov, V.I. Yuxhvid. Materials and Technologies SHS. Publishing House MISIS, Moscow, 2011, p. 378.
4. В. А. Горшков, А. Г. Тарасов, В. И. Юхвид. Химическая физика, 2010, том 29, № 4, с. 1-5.

COMBUSTION SYNTHESIS OF SiAlON CERAMICS: ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS.

K.L. Smirnov

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
142432 Russia

kosm@ism.ac.ru

SiAlONs are solid solutions of silicon nitride with excellent hardness, strength, and wear/corrosion/thermal shock/high-temperature creep resistance. So that SiAlON ceramics are widely used in various engineering applications such as refractory and structural materials for molten metal handling, bearings, cutting tools, fixtures in welding and so on. Moreover, application field of SiAlONs is permanently expanded. Due to their encouraging luminescence properties (high conversion efficiency, low thermal quenching, and high chemical stability) the rare-earth doped SiAlONs have great potential as phosphors for color correction of white LEDs. SiAlONs are also highly promising for developing advanced transparent and biocompatible ceramics.

Combustion synthesis (CS) is a rapidly developing area of R & D oriented on convenient production of high-melting compounds and materials. About two last decades CS of SiAlONs was intensively investigated in many countries. The obtained results explain the fundamental macrokinetic regularities of infiltration-assisted combustion and reveal the main mechanisms of structure and phase formation in corresponding reaction systems. CS was found can be successfully used for production of high quality raw powder material for subsequent sintering as well as for direct production of ceramic materials and items in one stage (heat-insulation ceramic foam, high-density machinable composites, catalyst carrier and etc.). The aim of the present work is to review the main achievements and to highlight the most attractive directions for future research.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN BI-LAYERED (Ti–Al)/(Ni–Al) SYSTEM

A.E. Sytshev¹, Dominique Vrel², O.D. Boyarchenko¹, N.V. Sachkova¹

¹Institute of Structural Macrokinetics and Material Science,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432, Russia

²Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – LSPM - CNRS UPR3407 Bâtiment L1, 99 avenue J.B. Clément 93 430 Villetaneuse, France

sytshev@ism.ac.ru

We investigated the peculiarities of the combustion wave propagation as well as the structure and phase formation in bi-layered metal powder compacts of (Ti–Al)/(Ni–Al). Combustion process was recorded by an infrared imaging camera. The location of the combustion wave front along the direction of propagation at different times was measured and calculated to determine the front velocity. The data of SEM analysis demonstrated the welding of two layers during combustion with the formation of a transition layer with a thickness of about 200µm and a sharp diffusion barrier for Ti in Ni–Al layer.

Commercially available powders of Ni (flakes, 0.37–11µm, Aldrich), Al (spherical, 40–100µm, 99.5%, Prolabo), and Ti (<45µm, 99.5%, Alfa Aesar) were used in our experiments. The 1:1 Ni–Al and 1:1 Ti–Al blends were mixed for 6 h in a Turbula® mixer and then pressed (P = 300 bar) into cylindrical pellets, 20mm in diameter and 5-6 mm in height, with a relative density (ρ) of 0.6-0.65. Green Ti–Al or Ni–Al pellets were placed together and, after loading to exert a contact pressure between the layers (F = 47 N), ignited in air with an electrically heated carbon foil. We investigated the peculiarities of the combustion wave propagating as well as the structure and phase formation in bi-layered powder compacts of (Ti–Al)/(Ni–Al). The combustion wave velocities were experimentally determined for specimens with equimolar compositions of (Ti–Al)/(Ni–Al). Although the combustion wave could not propagate through the layer of Ti–Al with only the heat supplied from the carbon foil igniter, the heat released from the exothermic reaction of the Ni–Al layer could preheat and ignite the neighboring layer of Ti–Al. In order to link the final structural morphology to the thermal history of the sample, it was essential to measure the temperature evolution during the reaction. Thermal data were recorded by an infrared imaging camera (AVIO TVS 2000ST).

Fig. 1 shows the typical frames of combustion wave front in bi-layered specimens. The images are artificially color enhanced, ranging from white for the hottest regions on each image, through red, yellow, green and blue, to black for the coolest regions.

In order to analyze the reaction front propagation, nine equidistant points were selected to analyze the characteristics and velocity of the combustion wave in the bi-layered specimens, as shown in Fig. 2. On this figure, the temperature has been estimated considering an emissivity of 1, thus underestimating the real temperature. Moreover, as TiAl and NiAl do not have the same emissivity, a temperature difference may be overlooked by this method. After ignition, the reaction propagates homogeneously in the Ni+Al layer, as points 6 to 9 show a sharp temperature increase simultaneously (i.e. with less than 0.04s time delay, 1 frame).

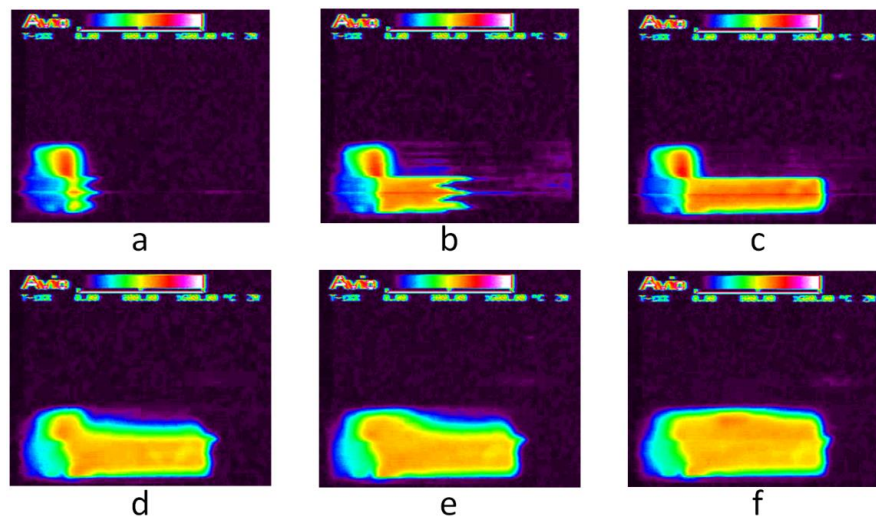


Fig.1. Video frames of combustion wave front in bi-layered (Ti-Ni)/(Ni-Al) specimens. (a) t_0 , ignition of the Ni+Al layer; (b) $t_0+0.08s$; (c) $t_0+0.16s$, end of NiAl formation; (d) $t_0+1.24s$, detection of the combustion wave in the Ti+Al layer; (e) $t_0+1.44s$; (f) $t_0+1.92s$, end of TiAl formation.

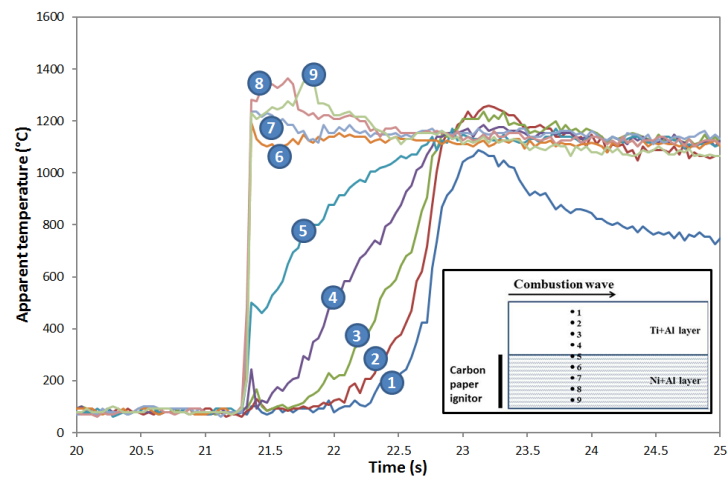


Fig. 2. Temperature recorded at different points of the sample, as a function of time. Insert: scheme of the sample.

Experimental results show that the weakly exothermic TiAl synthesis is triggered by the heat provided by the igniter and by the NiAl layer, yielding a composite structure of the reaction front. Intermetallic layers of NiAl and TiAl were formed by interdiffusion of nickel, titanium with aluminum. SEM, EDX and XRD analyses show an interface between the two layers with Ni and Ti gradients proving a good interpenetration of the elements, and thus yielding a graded material, which should ensure good mechanical properties of the interface. We currently are seeking experimental ways to control, limit or even suppress the observed porosity in the TiAl layer.

REFERENCES

- [1] Gauthier, V., Cochapin, B., Dubois, S., Vrel, D., 2006. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti_3SiC_2 : Study of the Reaction Mechanisms by Time-Resolved X-Ray Diffraction and Infrared Thermography. *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (9), 2899–2907.
- [2] Sytshev, A.E., Vadchenko, S.G., Boyarchenko, O.D., Vrel, D., Sachkova, N.V., 2013a. SHS welding by thermal explosion: Ti-Ti and Ti-NiAl joints. *Int. J. SHS*. 22 (2), 99-102.
- [3] Sytshev, A.E., Vrel, D., Boyarchenko, O.D., Vadchenko, S.G., Sachkova, N.V. 2013b. Load-assisted SHS joining of NiAl to Ni. *Int. J. SHS*. 22 (1), 52-55.
- [4] A.E. Sytshev, Dominique Vrel, O.D. Boyarchenko, D.V. Roshchupkin, N.V. Sachkova Combustion synthesis in bi-layered (Ti-Al)/(Ni-Al) system. *Journal of Materials Processing Technology*. Volume 240, February 2017, Pages 60–67; <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.09.010>

EXOTHERMIC RISER SLEEVES: AN INDUSTRIAL APPLICATION OF METALLOTHERMIC REDUCTION

Onuralp Yücel¹, Ahmet Turan², K. Can Candeğer³

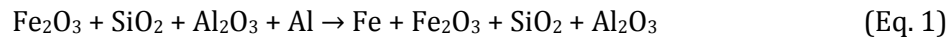
¹Metallurgical and Materials Engineering Department, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey

²Chemical and Process Engineering Department, Faculty of Engineering, Yalova University, 77200, Yalova, Turkey

³Smart Engineering, 69006, Zaporozhye, Ukraine
yucel@itu.edu.tr

ABSTRACT

Exothermic riser (feeder) sleeves are useful tools which are used to increase solidification time in steel and ductile iron castings. In sand casting, a sand mould consists of some cavities which are the patterns of casting products and gating systems such as casting product, sprues and riser. A riser is wanted to be the last solidified part of a casting. It thereby causes to feed the other parts of a casting product to remove porosities and related defects. Sometimes it is necessary to use a sleeve, insulating or exothermic, around a riser to increase solidification time particularly in steel and ductile iron castings. Exothermic riser sleeves which consist of thermit powder mixtures (Al, Fe₂O₃ and SiO₂ etc.) have superior heat-sealing properties than those of insulating sleeves and unsleeved risers. Thus, they significantly reduce process costs to produce sound and high quality castings. The main reaction in exothermic sleeves is based on the “Goldschmidt Reaction” which is given with Equation 1 [1-4].



In the present study, performances of some selected commercial sleeves were evaluated in terms of reaction duration, flammability and temperature change etc. Some thermochemical modeling studies were performed to understand the effect of reactant composition on sleeve performance prior to the performance tests by using HSC Chemistry 6.12 database. It was understood that increasing Al amount in the raw material of sleeves causes to have higher Gibbs free energy, enthalpy and specific heat values. Moreover, excess Al content may cause the formation of metallic silicon and remaining Al in reaction products. During experimental studies, it was observed that increasing sleeve weight cause an increase in the highest reaction temperature and cooling duration. It was thought that increasing weight decreases specific surface area of the sleeve which hot solids lose their heat through. Thus, sleeves keep their own heat for longer time.

REFERENCES

- [1] R. Wlodawer, “Directional Solidification of Steel Castings - Chapter 12: The Calculation of Exothermic Feeder Head Materials”, Pergamon, 1966, pp.163-214.
- [2] R.A. Hardin, T.J. Williams and C. Beckermann, “Riser Sleeve Properties for Steel Castings and the Effect of Sleeve Type on Casting Yield” in Proceedings of the 67th SFSA Technical and Operating Conference, Paper No. 5.2, Steel Founders' Society of America, Chicago, IL, USA, 2013.
- [3] T.A. Burns, “The Foseco Foundryman’s Handbook – Section IX: Application of Insulating and Exothermic Risers to Castings”, Pergamon, 1986, pp.377-415.
- [4] J. Campbell, “The 10 Rules of Castings - Rule: Avoid Shrinkage Damage”, Butterworth Heinemann, 2004, pp.120-156.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕАГЛОМЕРАЦИИ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.Н. Авдеенко, А.А. Зайцев, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
avdeenko.misis@mail.ru

Твердые сплавы WC-Co являются одним из самых распространенных композиционных материалов, поскольку обладают уникальным сочетанием твердости/износостойкости и прочности/трещиностойкости, а также рекордными эксплуатационными характеристиками. Сочетание высокой твердости и трещиностойкости имеет принципиальное значение для эффективной работы инструмента в сильно нагруженных условиях эксплуатации, например, при операциях вскрытия асфальтовых покрытий, резке бетона и гранита, когда инструмент испытывает многоцикловые ударные, сжимающие и изгибающие нагрузки, а также подвергается интенсивному абразивному износу. Современные крупнозернистые твердые сплавы WC-Co работают за пределом их физико-механических и эксплуатационных свойств, что приводит к резкому снижению времени жизни инструмента.

На механические свойства крупнозернистых твердых сплавов значительно влияет однородность по карбидному зерну. Исходным сырьем для получения таких сплавов являются крупнозернистые порошки WC, которые могут быть получены несколькими способами, например методом СВС [1], высокотемпературной карбидизацией вольфрамового порошка и др. Вне зависимости от технологии получения после синтеза крупнозернистые порошки WC представляют собой спеченные агломераты (Рис. 1).

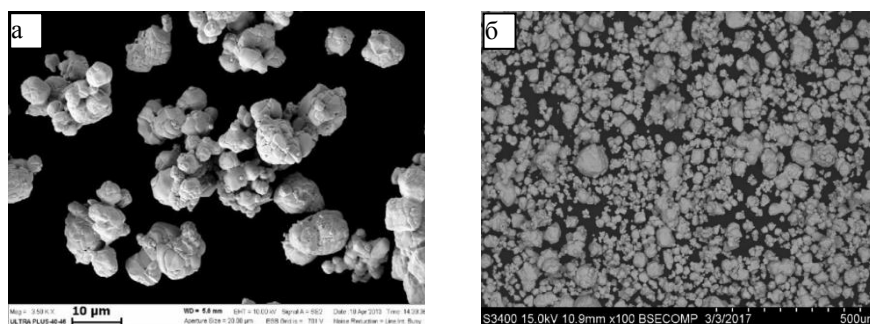


Рис. 1. Агломерированные крупнозернистые порошки WC, полученные методом СВС (а) [1] и высокотемпературной карбидизацией вольфрамового порошка (б).

Крупнозернистые агломерированные порошки WC состоят из большого количества монокристаллических зерен. При механическом разрушении агломератов размером 10-60 мкм гранулометрический состав получающегося порошка лежит в интервале 0,2-10 мкм, что приводит к существенной неоднородности карбидного зерна в твердых сплавах. Поэтому одной из актуальных задач получения крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой является разработка технологии получения деагломерированного порошка карбида вольфрама с узкофракционным гранулометрическим составом.

В работе объектом исследования являлся промышленно выпускаемый порошок марки WC40 производства ЗАО «Компания «ВОЛЬФРАМ», Россия. Изучены режимы деагломерации в шаровой вращающейся мельнице с использованием твердосплавных размольных тел при временах обработки от 1 до 18 ч. и соотношении шаров к материалу от 1:2 до 1:10. Структура порошков после размола изучена методом РЭМ. Проведены исследования по

классификации деагломерированного порошка. Разработанные режимы позволяют получить деагломерированный узкофракционный порошок карбида вольфрама с гранулометрическим составом, лежащим в интервале 7 ± 2 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.575.21.0156, проект RFMEFI57517X0156, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы»

REFERENCES

- [1] A.A. Zaytsev, I.P. Borovinskaya, V.I. Vershinnikov, I. Konyashin, E.I. Patsera, E.A. Levashov, B. Ries, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 50 (2015) 146–151

СВС-ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ «ОКСИД МЕТАЛЛА – КАЛЬЦИЙ – АЗОТ»

А.Н. Аврамчик, Б.Ш. Браверман, Ю.М. Максимов, Л.Н. Чухломина,
З.С. Ахунова, О.Г. Крюкова, К.А. Болгару

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, г. Томск, Академический пр.
10/3, 634055, Россия
avran111@yandex.ru

Тугоплавкие нитриды, обладая высокой твёрдостью, электропроводностью и другими полезными свойствами, нашли широкое применение в современном машиностроении. Порошки нитридов и нитридосодержащих материалов могут быть получены по различным вариантам процессов СВС [1, 2], а также печным гидридно-кальциевым методом из оксидов [3]. Однако процессы СВС с кальциетермической стадией изучены недостаточно полно [4]. Целью работы является изучение процессов СВС со стадией восстановления оксидов металлов кальцием в азоте. Объекты исследования – системы типа « V_2O_5 – кальций – азот», а также полученные продукты. В ряде опытов часть кальция заменялась эквивалентным количеством нитрида кальция, а V_2O_5 замещался на другие оксиды.

Проведены термодинамические расчёты с использованием программного пакета TERRA [5] и выполнены экспериментальные исследования процессов и продуктов в системах « V_2O_5 - Ca - Ca_3N_2 - азот» и «Al - V_2O_5 - Ca - Ca_3N_2 - азот». Показано, что расчетная температура горения систем находится в диапазоне 2900-3500 К. В широкой области замещения кальция на его нитрид имеет место равновесие между нитридом ванадия, металлическим ванадием и азотом, что на графике зависимости адиабатической температуры от доли Ca_3N_2 выражается наличием температурного плато, численное значение которого зависит от давления азота. Экспериментально изучены зависимости температуры и скорости горения от исходных параметров. Показано, что измеренные температуры горения находятся несколько ниже их расчетных значений, что объясняется теплопотерями в окружающую среду. Изучены закономерности процесса кислотного обогащения продуктов для удаления соединений кальция. Получены кинетические кривые растворения кальция содержащегося в продуктах горения для различных концентраций соляной кислоты от 1 до 5 %. Показано, что после кислотной обработки нерастворимый остаток состоит в основном из нитридов ванадия. Измерена удельная поверхность полученных порошков, которая составляет 0,47–1,95 м²/г.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-06862 а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение–1, 2007. 567 с.
- [2] Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.И. Верещагин. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридосодержащих керамических материалов. Новосибирск: Наука, 2012. 260 с.
- [3] А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012. 248 с.
- [4] A.N. Avramchik, B.Sh. Braverman, Yu.M. Maksimov, and L.N. Chukhlomina. Calciothermic Reduction of Titanium Dioxide and Molybdenum Trioxide under Pressure of Nitrogen Gas // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 2017. Vol. 26. No. 1, pp. 80–82.
- [5] Б.Г. Трусов. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инженерный вестник: Электронный научно-технический журнал, 2012. № 8, с. 1-7. URL: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186.html>

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВС γ -AlON

Т.Г. Акопджанян¹, С.И. Рупасов¹, И.П. Боровинская¹, Е.А. Левашов²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
tigj@yandex.ru

Твердый раствор AlN–Al₂O₃, оксинитрид алюминия (γ -AlON) – это уникальный материал, обладающий множеством важных свойств, таких как высокая прочность, трещиностойкость и прозрачность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектрах. Получение плотной керамики, в том числе обладающей оптическими свойствами, из СВС порошков γ -AlON или прямо в процессе СВ-синтеза слабо изучено.

В данной работе показаны результаты исследования свойств порошков оксинитрида алюминия, полученных при фильтрационном горении в сопряженном режиме.

Проведены опыты по горячему прессованию AlON. Исследовано влияние температуры и времени выдержки на конечную плотность. Получены образцы с плотностью выше 99% от теоретической. Измерение некоторых механических характеристик показало соответствие литературным данным. Отжиг данных образцов при температуре 1920°C привел к образованию большого числа пор, что связано с примесным углеродом, загрязняющим образцы при горячем прессовании. Травление данных образцов в серной кислоте позволило исследовать размер зерна, что является важнейшим параметром для получения прозрачной керамики. Так при горячем прессовании в течение 30мин при температуре 1650°C происходит рост зерна до 150мкм. Исследования травленных образцов на сканирующем электронном микроскопе показало микроструктуру, состоящую из параллелепипедов четкой формы, что соответствует литературным данным прозрачной керамики из AlON.

Также исследована возможность получения плотной керамики из AlON в одну стадию при синтезе в режиме СВС-газостатирования. Шлифы образцов полученных при 20, 40 и 60МПа говорят о снижении размеров пор образцов с повышением начального давления. Метод не исключает получение образцов, с плотностью близкой к теоретической (3,7 г/см³).

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ СТИМУЛИРОВАННОЕ ИССЛЕДОВАНИЯМИ СВС ПРОЦЕССОВ

А.П. Алдушин

1ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

analdushin@mail.ru

Открытие А.Г.Мержановым, И.П.Боровинской, В.М.Шкиро явления СВС дало новый импульс для развития общей теории горения. Использующиеся в процессах СВС системы – смеси порошков – являются гетерогенными в химическом отношении, для которых нельзя применить традиционное описание кинетики взаимодействия, используемое для описания реакции в гомогенных системах, перемешанных на молекулярном уровне. Реакции в порошковых смесях контролируются диффузией компонентов через слой продукта, разделяющий исходные реагенты. Для макрокинетического описания гетерогенного взаимодействия используются специфические кинетические функции степенного или экспоненциального вида, характеризующие степень торможения реакции с глубиной превращения. Проведенные расчеты по распространению волн СВС позволили выявить связь характеристик волны реакции с видом кинетического закона. Было показано, что при слабом торможении реакции с глубиной превращения (независимо от формы кинетического закона) закономерности распространения фронта соответствуют существовавшим представлениям теории горения. При сильном торможении (сопоставимом с термической активацией) скорости реакции результаты классической теории требуют существенной коррекции [1].

Реализация СВС процессов в слабо калорийных смесях связана с вопросом о вырождении стационарного волнового режима теплового распространения фронта реакции. Было показано, что промежуточная асимптотика решения уравнений горения, отвечающая постоянной скорости распространения фронта осуществляется лишь при выполнении некоторого соотношения между начальной температурой, тепловым эффектом и энергией активацией реакции [2]. Повышение начальной температуры слабо калорийной смеси приводит к проблеме о роли конечной скорости реакции при начальной температуре. Исследования показали, что в смеси, реагирующей при начальной температуре, имеет место квазистационарный режим распространения фронта горения с переменной скоростью, которая на начальном этапе определяется теорией Зельдовича – Франк-Каменецкого, а на конечном – теорией Колмогорова - Петровского – Пискунова [3].

Устойчивость стационарной волны является важнейшей характеристикой процесса горения. Изначально, Льюис и Эльбе [4] выдвинули гипотезу о неустойчивости горения при коэффициенте диффузии меньшем, чем коэффициент теплопроводности (число Льюиса $Le < 1$). Анализ устойчивости фронта выполненный в [5] и последующий расчет [6], привел к противоположному заключению – горение устойчиво при $Le < 1$, и неустойчиво при $Le > 1$. Более детальное исследование устойчивости, инициированное изучением процессов СВС, показало, что границы области устойчивости зависят не только от числа Le , но и от температурного коэффициента скорости горения а также от протяженности фронта реакции. В случае газов неустойчивость горения может проявляться в формировании ячеистой структуры стационарно распространяющейся волны. Для СВС систем ($Le = 0$) неустойчивость фронта приводит к автоколебательному [7] либо к спиновому [8] режимам горения.

Одним из ключевых вопросов теории горения является единственность стационарного режима распространения фронта реакции. До исследований процессов СВС доминировал тезис, что при заданных характеристиках системы уравнения стационарного горения имеют единственное решение и параметры волны не зависят от способа её инициирования. Анализ

задачи о распространении волны СВС процесса, протекающего по двум параллельным маршрутам [9], показал, что при определенных соотношениях термокинетических констант реакций возможно существование двух (низкотемпературного и высокотемпературного) режимов горения. Выбор конкретного режима распространения волны определяется условиями зажигания.

Распространение волны СВС, как правило, сопровождается плавлением одного из реагентов смеси. Роль фазового перехода на структуру и характеристики твердого пламени исследована в [10]. Было установлено, что фазовый переход в волне горения может протекать в двух режимах. В Стефановском режиме плавление протекает в зоне прогрева и проявляется изломом температурного профиля. В альтернативном случае фазовый переход осуществляется в зоне химического превращения и порождает плато на температурном профиле волны.

Фильтрационное горение (ФГ) является успешно развивающимся направлением современной теории горения. Начальным импульсом к становлению теории ФГ послужило реализация процесса СВС в системах металл – газ [11]. Теоретический анализ ФГ СВС систем выполнен в [12]. В дальнейшем теория ФГ была распространена на более широкий круг объектов и интенсивно развивалась в связи с многочисленными практическими приложениями. Процессы ФГ имеют большую палитру способов реализации и демонстрируют яркие физические эффекты [13]. Наиболее значимым в практическом отношении является способность волны ФГ концентрировать энергию во фронте реакции путем рекуперации тепла нагретых продуктов горения. Результатом являются высокие температуры в зоне реакции, значительно превышающие термодинамические температуры адиабатического сгорания исходной композиции («сверхадиабатический» эффект) [14]. При распространении волны ФГ в реакторах с большим поперечным сечением фронт горения может терять устойчивость, что проявляется в разрушении плоской волны и формирования «пальцевидной» конфигурации фронта реакции, заполняющей лишь часть сечения реактора (фингер эффект) [15,16].

Исследование процессов СВС привело к выводу о возможности специфического для гетерогенных систем эстафетного механизма распространения волны реакции, предполагающего дискретное распределение температур в пористой среде [17]. Особенностью данного режима распространения волны является виртуально автоколебательная мода горения со вспышками температуры выше равновесной температуры горения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Доклады АН СССР. 1972. – т.243, №5. – С.1139-1142
- [2] А.П. Алдушин, В.Д. Луговой, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Доклады АН СССР. 1978. – т.204, №6. – С. 1434-1437
- [3] А.П. Алдушин, Я.Б. Зельдович, С.И. Худяев // ФГВ, 1979, №6 – С. 20-27
- [4] Б. Льюис, Г. Эльбе // Горение, пламя и взрывы в газах. М. Мир, 1968.
- [5] Г.И. Баренблатт, Я.Б. Зельдович, А.Г. Истратов // ПМТФ, 1962, №4 – С.21-26
- [6] Ya.B. Zel'dovich, G.I. Varenblatt // Comb.&Flame, 1959, 3, pp. 61-74
- [7] К.Г. Шкадинский, Б.И. Хайкин, А.Г. Мержанов // ФГВ, 1971, 7, 1 – С. 19-28
- [8] Т.П. Ивлева, А.Г. Мержанов, К.Г. Шкадинский // ДАН, 1978, т.239 – С. 1086-1089
- [9] Б.И. Хайкин, С.И. Худяев // ДАН, 1979, т.245 – С. 155-158
- [10] А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов // ДАН, 1977, т.236 – С.1133-1136
- [11] А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ю.И. Володин // ДАН, 1972, т.206 – С. 905-908
- [12] А. П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // ДАН, 1974, т.215, № 3 – С. 612–615
- [13] А.Р. Aldushin // Progress Aeronaut. and Astronaut. 1997. V.173. P. 95–115.
- [14] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский // ДАН, т.241, № 1 – С. 72–75.
- [15] А.П. Алдушин, Б.Ш. Браверман // ДАН, 2009, т.427, № 3 – С. 340-343
- [16] А.П. Алдушин, Т.П. Ивлева // ДАН, 2013, т.451, № 2 – С. 176-179
- [17] А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов // ДАН, 1999 т.365, № – С.788-791.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ СВС ВДОЛЬ НИТИ ПРИ ЭКРАНИРОВАНИИ ЛУЧИСТЫХ ТЕПЛОПТЕРЬ

А.П. Алдушин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

analdushin@mail.ru

Традиционным объектом исследования СВС процессов являются смеси порошков в виде прессованных образцов различных трехмерных конфигураций. Исследование механизма синтеза соединений в таких системах чрезвычайно затруднено сложными процессами тепломассопереноса, сопровождающими распространение волны горения в пористых средах. Для непосредственного изучения макрокинетики реакционного взаимодействия в СВС системах представляют интерес одномерные линейные объекты в виде проволоки (нити) в которых отсутствуют сложные сопутствующие процессы, характерные для пористых сред. Для линейных объектов может быть поставлена задача количественного описания СВС процессов, что представляется нереальным для пористых сред. Обширный материал, накопленный при исследовании высокотемпературного взаимодействия металлов с газами и углеродом [1-3] даёт кинетическую базу для теоретического описания распространения волновых процессов окисления, азотирования, гидрирования и карбидизации проволок.

Помимо научного интереса, линейные системы могут оказаться привлекательными в плане производства нитей из материалов, составляющих номенклатуру СВС объектов. Практическая реализация самораспространяющейся волны горения в линейных объектах ограничена потерями тепла из зоны реакции. При уменьшении поперечного сечения образца доля энергии, рассеиваемая в окружающую среду путем конвекции и радиации, быстро увеличивается, что приводит к невозможности организации медленно протекающих процессов СВС в объектах малого сечения. Возможным способом решения проблемы является уменьшение теплопотерь с помощью специальных экранов, отражающих излучение. Данный прием находит применение в практике исследования СВС процессов на трехмерных объектах. Предполагается, что экранирование препятствует сильному снижению температуры в зоне реакции, что предотвращает тепловой срыв горения.

В данной работе проведено математическое моделирование распространения твердого пламени по нити в условиях экранирования теплового излучения. Физическая постановка задачи предполагает, что нить, по которой распространяется волна горения, расположена вдоль оси цилиндрической оболочки, отражающей тепловое излучение высокотемпературных продуктов реакции. Сечение нити считается достаточно малым, чтобы пренебречь распределением температуры по радиусу и рассматривать задачу в одномерной постановке. Излучаемое нитью тепло частично поглощается оболочкой, остальная часть возвращается на нить по закону зеркального отражения. Математическая формулировка проблемы сводится к уравнению распространения тепла вдоль нити с учетом конвективного и лучистого теплообмена с окружающей средой и кинетического уравнения, определяющего скорость генерации тепла в результате реакции.

Проведенное математическое моделирование показало, что в линейных объектах эффект экранирования излучения может проявляться не только в уменьшении потерь тепла, но и в значительном перегреве зоны реакции по сравнению с адиабатической волной горения.

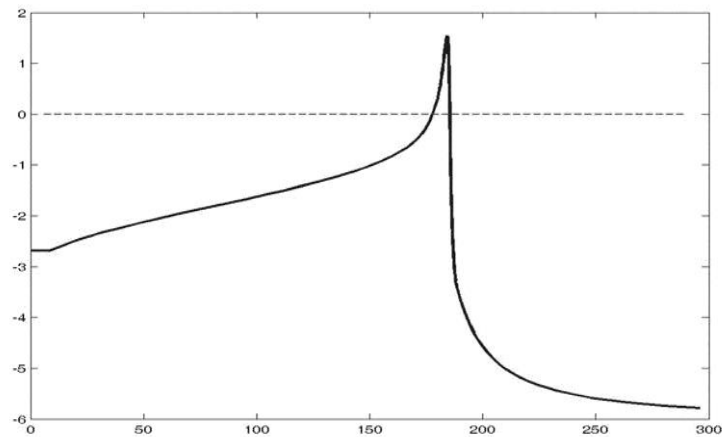


Рис.1 Распределение температуры в волне горения в условиях теплотерь при наличии отражателя. Фронт реакции движется слева направо. Пунктиром показано значение адиабатической температуры горения.

Температурный профиль волны имеет характерный пик, значение максимальной температуры существенно превышает величину $T_r = T_0 + Q/c$, определяемую термодинамикой процесса. При наличии отражателя скорость распространения волны U в условиях тепловых потерь может превышать скорость горения нити в адиабатических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С.Г. Вадченко, Ю.М. Григорьев // *Известия АН СССР. Металлы*, 1979, № 1, стр. 187-195.
- [2] С.Г. Вадченко, Ю.М. Григорьев // *Физ. метал. и металлов*. 1975, т.40, № 1, стр. 1204-1209.
- [3] И.П. Боровинская, С.Г. Вадченко, А.Г. Мержанов // *ДАН*, 1996, т.350, № 3, стр. 338-340.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРШКОВ НИКЕЛЯ

М.И. Алымов¹, А.Б. Анкудинов², А.Г. Гнедовец², В.А. Зеленский²,
А.С. Устюхин², В.С. Шустов¹

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, Москва, 199991, Россия
agg@imet.ac.ru

В последние годы наблюдается рост интереса к исследованиям в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в пористых мембранных реакторах, в которых по сравнению с традиционными реакторами, имеющими насыпной слой катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен, за счет чего процессы в них интенсифицируются [1]. Для осуществления эндотермических каталитических реакций (например, паровой конверсии метана) необходим перенос тепла от внешнего источника в зону реакции [2]. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью. Поэтому перспективным является применение катализаторов на пористых металлических носителях. Одним из металлов, представляющих особый интерес для проведения катализа, является никель.

В ряде публикаций описано получение высокопористых никелевых материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1], проката [2], электрохимической обработки [3], химического осаждения в растворах [4] и др. В настоящее время активно развиваются методы получения пористых металлических материалов с использованием временного наполнителя пор – порообразователя [5].

В данной работе исследована возможность получения пористых материалов на основе нанопорошка никеля с использованием в качестве порообразователей гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) и хлорида натрия (NaCl). Выбор указанных порообразователей обусловлен тем, что гидрокарбонат аммония термически неустоек и при нагревании разлагается на аммиак, углекислый газ и воду, а хлорид натрия хорошо растворяется в воде. Для изготовления пористых изделий необходимой формы, заданных свойств и размеров применены методы порошковой металлургии – прессование и спекание порошков.

При создании пористых образцов исходными компонентами служили нанопорошок никеля со средним размером частиц 68 нм и измельченные до 40 мкм порообразователи NH_4HCO_3 и NaCl . Объемная доля порообразователей в порошковых смесях для прессования варьировалась в пределах 60-80 об.%. Образцы прессовались в цилиндрической матрице с внутренним диаметром 27 мм. Высота прессовок составляла 10-12 мм. Прессование проводилось при давлении 300 МПа. Порообразователи удалялись из изделий разными методами. Гидрокарбонат аммония отгонялся из спрессованных образцов в потоке аргона по следующему режиму: нагрев 120 минут до температуры 120°C, далее – выдержка при этой температуре 120 минут. Хлорид натрия вымывался из образцов после спекания посредством кипячения образцов в воде.

Спекание – одна из основных операций изготовления мембранных материалов: при нагреве заготовки ее прочность должна увеличиваться, но при этом не должны существенно уменьшаться пористость или происходить закрытие пор. Поэтому спекание нанопорошков проводилось в интервале 700-900°C в потоке водорода. Время спекания во всех экспериментах составляло 120 минут. При таких режимах обработки образцы из никеля имели наибольшие значения открытой пористости и предела прочности.

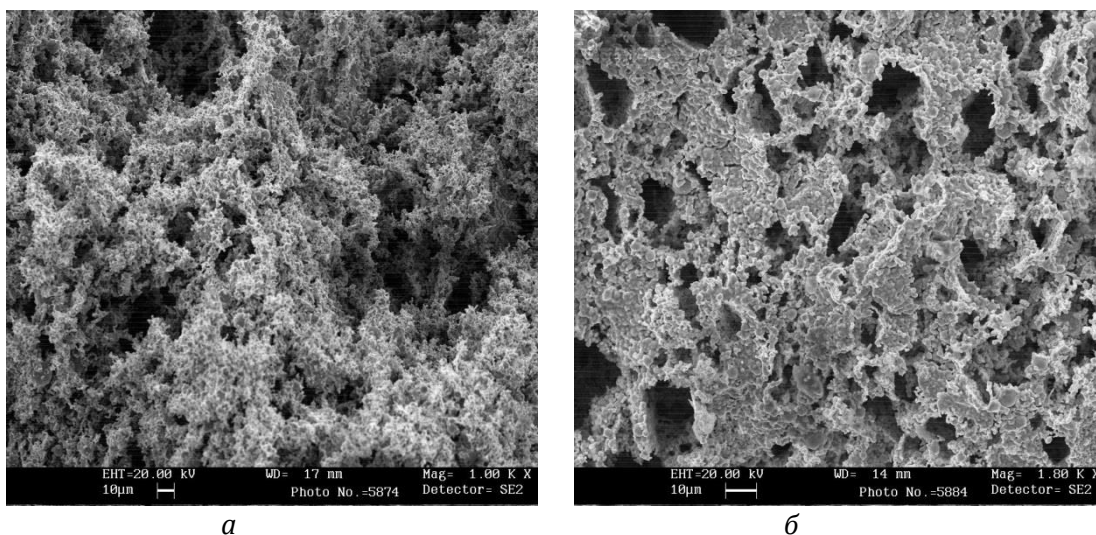


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры пористого Ni, полученного с использованием разных порообразователей: *а* – NH_4HCO_3 , *б* – NaCl .

Плотность изделий и их открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания. В зависимости от выбора режима характеристики пористого никеля менялись в следующих пределах: плотность – 2,5-3,9 г/см³, относительная плотность – 28,5-44,8%, открытая пористость – 48,6-66,6%, закрытая пористость – 1,0-13,0%. В отличие от известных способов в качестве исходного материала для создания высокопористых образцов использовались порошки никеля наноразмерного диапазона. Это позволило наряду с порами микронных размеров, формируемыми порообразователем, создать развитую поверхность, покрытую агломератами наночастиц Ni. Микрофотографии сколов пористых образцов Ni показаны на рис. 1 *а, б*.

Таким образом, показано, что методами порошковой металлургии возможно создание объемных высокопористых никелевых носителей катализаторов с развитой структурой порового пространства на основе предварительного прессования смесей нанопорошков металла и порообразователей с последующим спеканием и удалением порообразователей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-03-00337-а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.С. Федотов, Д.О. Антонов, В.И. Уваров и др., Доклады Академии наук. 459 (2014) 309-311.
- [2] З.А. Сабирова, М.М. Данилова, В.И. Зайковский и др., Кинетика и катализ. 49 (2008) 449-456.
- [3] J. Cai, J. Xu, J. Wang, et al., International Journal of Hydrogen Energy. 38 (2013) 934-941.
- [4] T. Sun, C. Zhang, J. Chen, et al., Journal of Materials Chemistry A. 3 (2015.), 11367-11375.
- [5] L. Stanev, M. Kolev, B. Drenchev, L. Drenchev, Journal of Manufacturing Science and Engineering. 139 (2017), 050801.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСИ ВОЛЬФРАМА С ТЕФЛОНОМ И ДОБАВКАМИ АЛЮМИНИЯ

М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.С. Гордополова

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

vadchenko@ism.ac.ru

Проведен термодинамический анализ и исследована зависимость процессов воспламенения и формирования структуры продуктов в порошковых смесях вольфрама с тефлоном (Tf) и добавками алюминия. Использование вольфрама в качестве одного из компонентов смеси связано с необходимостью получения конденсированных продуктов с большой плотностью. Алюминий использовали в качестве энергетической добавки, понижающей температуру воспламенения и увеличивающей температуру горения смеси. Для исследования использовали составы с фиксированным соотношением вольфрама и тефлона, концентрацию алюминия меняли в соответствии с формулой $(1-x)(0,8W+0,2Tf)+xAl=const$. Смеси готовили в планетарной мельнице АГО-2 в среде гексана. Из полученных смесей прессовали образцы массой 0,01-0,02г, которые нагревали в тигле из нитрида бора в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Скорость нагрева тигля варьировалась. При достижении температуры воспламенения на термограмме наблюдался резкий рост температуры. Показано что увеличение скорости нагрева повышает температуру воспламенения систем, что может быть связано с переходом из режима теплового взрыва в режим зажигания. Составы, с небольшими добавками алюминия образуют в процессе воспламенения и горения большой объем газообразных продуктов и полностью разлетаются, либо образуют высокопористую структуру. Для систем с большим количеством алюминия, анализ образующихся продуктов показал, что основным образующимся продуктом является WAl_4 . При большой концентрации алюминия результаты экспериментов и термодинамических расчетов существенно различаются, что объясняется отсутствием в программе термодинамических данных для алюминидов вольфрама и тем, что реальные условия протекания реакции далеки от равновесных и адиабатических условий. Полученные расчетные и экспериментальные данные показывают, что для образования расплавленных продуктов с высокой плотностью ($\rho_{W_2C}=17,2\text{г/см}^3$) оптимальная концентрация алюминия составляет около 10 масс. %. При больших концентрациях алюминия образующийся основной продукт алюминид вольфрама WAl_4 имеет плотность значительно ниже ($\rho_{WAl_4}=6,6\text{ г/см}^3$), что недостаточно для практического применения.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-КИСЛОРОД-АЗОТ

М.И. Алымов¹, А.В. Галахов², В.А. Зеленский²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, Москва, 199991, Россия

alymov.mi@gmail.com

Прозрачная керамика занимает прочное место в ряду материалов для перспективных разработок в новейшей технике.

Технология получения прозрачной керамики не отличается разнообразием – это плавильные методы (включая ростовые) и методы традиционной порошковой металлургии – порошковая технология. По ростовой технологии получают прозрачную монокристаллическую керамику из кварца, фианита (стабилизированная оксидом иттрия циркониевая керамика), алюмоиттриевого граната. По порошковой технологии (в отличие от плавильной) получают поликристаллическую прозрачную керамику. Порошковая технология дает производителям многие возможности, основной из которых является возможность получения изделий разнообразной формы, сводя к минимуму потребность в дорогостоящей алмазной обработке. Наиболее важным требованием к порошкам для прозрачной керамики является их монофазность, т.е. отсутствие примесей другой фазы, что обеспечивает прозрачность материала, спеченного до плотности близкой к абсолютной.

Настоящая работа посвящена получению порошкового сырья для прозрачной керамики на основе соединений в системе алюминий-кислород-азот.

На диаграмме состояния двойной системы AlN – Al₂O₃ – [1] указанные соединения расположены в области, ограниченной температурами 1700°C – 2170°C и концентрациями AlN 28-41 мол. % и обозначены как твердые растворы «γ-ALON». Эти оксинитриды алюминия имеют самый разный состав: Al₂₃O₂₇N₅ (9Al₂O₃·5AlN), Al₂O₃·5AlN, 2Al₂O₃·AlN, Al₃O₃N (Al₂O₃·AlN), Al₇O₃N₅ (Al₂O₃·5AlN). Из этих соединений наибольший интерес у исследователей и практиков на сегодняшний день вызывает соединение, которое описывается формулой 9Al₂O₃·5AlN (Al₂₃O₂₇N₅). В настоящей работе термин AlON (алон) мы применяем именно к этому соединению. Алон обладает уникальным комплексом свойств, необходимых для применения во многих областях современной техники. Его высокая теплопроводность в сочетании с диэлектрической константой, не уступающей таковой для керамики из Al₂O₃, позволяет рассматривать этот материал как самый перспективный для подложек мощных интегральных схем. Однако имеется область применения, в которой применению AlON'a нет альтернативы. Это прозрачная керамика для элементов бронезащиты.

Наиболее часто для синтеза порошков AlON'a применяют СВС процесс (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) в различных вариантах [2, 3] СВС процессы в приложении к получению соединения 9Al₂O₃·5AlN проводятся под высоким давлением в замкнутом пространстве реактора и требуют внешней инициализации – «поджига». Кроме того, в продуктах синтеза обязательно присутствуют посторонние соединения, которые необходимо отделять химическими методами, что не всегда представляется возможным.

Авторами настоящей работы развивается способ синтеза оксинитрида алюминия методом СВС в азотсодержащих минеральных солях в воздушной атмосфере без использования реакторов высокого давления. Одними из первых этот подход использован и описан применительно к получению оксида алюминия и некоторых его кислородных соединений.

Суть метода заключается в самоинициализации СВС процесса при нагреве смеси азотнокислых солей вместе с соединением, отвечающим за «самоподжиг» – инициализацию процесса. В [4] в качестве источника требуемых катионов в получаемом соединении использовали азотнокислые гидраты солей. В качестве «поджигателя» – инициализатора СВС – применяли мочевины – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Источником атомарного азота и одновременно инициатором СВС процесса также служила мочевина. Чтобы исключить образование промежуточных низкотемпературных соединений алюминия с гидроксильной группой в качестве растворителя применяли этиловый спирт. СВС процесс начинался при 230°C . После нитрирования полученного аморфного геля в аммиаке и дальнейшего обжига в среде азота получали соединение $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ со 100% выходом. Разумеется использование органических соединений для синтеза порошков оксинитрида алюминия «дорогое удовольствие». А между тем, такую схему можно реализовать для получения оксинитрида алюминия из более дешевых неорганических солей. Нами был опробован вариант с использованием кристаллогидрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве инициатора СВС процесса и источника атомарного азота применили недорогое соединение глицин – простейшая аминокислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Схема процесса [5]: приготовление обезвоженного геля из водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – проведение СВС в высушенном геле – кристаллизация остаточной аморфной фазы при $T=1100^\circ\text{C}$. Приведенная схема синтеза, в отличие от карботермального, не требует для своей реализации дорогостоящего высокотемпературного оборудования, обеспечивает высокую чистоту продукта, определяемую квалификацией исходного неорганического соединения – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.14П

ЛИТЕРАТУРА

- [1] McCauley, J. W. and Corbin, N. D. High temperature reactions and microstructures in the Al_2O_3 – AlN system. // *In Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. F. L. Riley. Martinus Nijhoff Pub., The Netherlands, 1983, pp.111–118.
- [2] В.И. Юхвид, В.А.Горшков, А.Г.Тарасов. Способ получения литого оксинитрида алюминия в режиме горения. Патент РФ, RU 2264997 C1, 2004.
- [3] В.И. Юхвид, В.А. Горшков, А.Г. Тарасов. Способ получения литого оксинитрида алюминия в режиме горения. Патент РФ, RU 2370472 C1, 2008.
- [4] J.J.Kingsley, R.C.Patil. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials. // *Mater.Letters*, v.6. № 11-12, 1988, p.427-432. doi.org/10.1016/0167-577X(88)90045-6
- [5] А.В. Галахов, В.А. Зеленский, Л.В.Коваленко, М.И.Алымов. Синтез оксинитрида алюминия СВС-методом в азотсодержащих алюмогелях // *Новые огнеупоры*, №3, 2014, с.47-48.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПИРОФОРНОСТЬ И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Ni

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
seplb1@ism.ac.ru

Два последних десятилетия значительное внимание уделялось синтезу металлических наночастиц из-за их возможного применения в качестве оптических, электронных, каталитических и магнитных материалов. Наночастицы никеля широко применяются при изготовлении постоянных магнитов, магнитных жидкостей, магнитных носителей записи, в области использования солнечной энергии, электродов топливных элементов, катализаторов и т.д. Для металлов физические и химические свойства сильно зависят от размера и формы частиц, а значит, от способа их получения. До сих пор работы по получению наночастиц никеля обычно выполнялись в органических средах, чтобы избежать образования оксида или гидроксида никеля, как это происходит в газе. Наночастицы никеля пирофорны. Для последующего использования нанопорошков они должны храниться под слоем инертной жидкостью или быть защищены методом пассивации при сохранении их уникальных свойств. Пассивация представляет собой создание защитной тонкой оксидной или нитридной плёнки на поверхности наночастиц, которая предотвращает окисление при извлечении металлических порошков из реакторов.

Целью настоящего исследования являлся синтез наночастиц никеля с помощью одной из модификаций метода химической металлургии, который позволяет управлять пирофорностью и удельной поверхностью наночастиц и установление условий пассивации для предотвращения окисления этих частиц.

Для получения наночастиц Ni использовали разложения формиата никеля в потоке аргона или водорода при 209° С и последующую обработку полученных наночастиц в потоке водорода в течение заданного времени.

Формиат никеля синтезировали в реакции $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с HCOOH . $\text{Ni}(\text{OH})_2$ получали при щелочной обработке NiSO_4 . Формиат никеля разлагается при 210 °С, при этом образуется нанопорошок Ni, CO_2 , CO, H_2 и пары H_2O . Реактор с насыпками формиата никеля толщиной 1, 2, 3, 4 и 5 мм в кварцевой лодочке помещали в печь и выдерживали 70 мин при 209°С в потоке Ar; затем образцы помещали в поток H_2 на различное время (до 30 мин). После этого реактор охлаждали до 20°С в потоке Ar. Для пассивации нанопорошка Ni к потоку Ar добавляли 3% воздуха при 20°С. Пассивация длилась 10÷15 мин. Затем лодочку с нанопорошком извлекали. Для определения температуры поверхности образца при взаимодействии наночастиц с воздухом использовали ИК камеру Flir 60. Состав образцов определяли с помощью дифрактометра DRON 3М (Россия). Измерения удельной поверхности образцов S проводили методом БЭТ с помощью анализатора Sorbi-M. Микроструктуру исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus/INCA 350 Oxford Instruments).

Было показано, что выдержка формиата никеля в трубчатой печи при 209°С в течение 70 мин в потоке Ar не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni. В этом случае удельная поверхность порошка существенно больше чем при синтезе в потоке H_2 . Причина пирофорности наночастиц Ni, получаемых в H_2 , заключается в том, что обработка формиата никеля водородом вместо аргона предотвращает отравление активного никеля CO, т.к. в потоке водорода CO реагирует с H_2 на поверхности Ni. Для получения наночастиц Ni с промежуточными значениями удельной поверхности синтез проводили следующим образом: из формиата никеля в течение 70 мин в потоке Ar получали нанопорошок Ni и

затем его обрабатывали в потоке H_2 от 10 до 30 мин. Если полученный таким образом образец воспламенялся на воздухе, то его пассивировали 15 минут в смеси $Ar + 3\%$ воздуха. Например, образец толщиной 3 мм, полученный в этих условиях, не воспламенялся и не нуждался в пассивации, а образец толщиной 2 мм воспламенялся и, следовательно, для него проводилась пассивация. Значения удельной поверхности для такого двухстадийного варианта синтеза находятся между значениями, полученными для синтеза в потоках Ar или H_2 . Укажем, что определенная методом БЭТ зависимость величины удельной поверхности наночастиц Ni , полученных в потоке Ar , от толщины образца имеет максимум при толщине 3 мм. Итак, наночастицы Ni , синтезированные в потоке Ar , становятся пирофорными при последующей обработке в потоке H_2 . Отметим, что наночастицы Ni с контролируемой удельной поверхностью, полученные в потоке Ar и затем обработанные в потоке H_2 , должны быть пассивированы (10 минут в потоке $Ar + 3\%$ воздуха) для дальнейшего хранения. Пассивация нанопорошков, полученных в Ar , не требуется.

Проведенные исследования показали, что синтез наночастиц Ni в Ar и дальнейшая обработка в водороде в течение различного времени обеспечивают как контроль удельной поверхности, так и регулирование химической активности нанопорошка. Установлено, что регулирование величины удельной поверхности нанопорошка возможно изменением толщины образца формиата никеля.

Исследование выполнено за счет гранта российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.С. Гордополова, И.В. Сайков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
revan84@mail.ru

Проведен термодинамический анализ и исследована зависимость процессов воспламенения и формирования структуры продуктов в порошковых смесях вольфрама с тефлоном (Tf) и энергетическими добавками. В качестве одного из компонентов смеси использовали вольфрам или тантал, что связано с необходимостью получения конденсированных продуктов с большой плотностью. В качестве энергетических добавок, понижающих температуру воспламенения и увеличивающих температуру горения смесей, использовали алюминий и цирконий. Для исследования использовали составы, выбранные на основании термодинамических расчетов, исходя из возможности получения наибольшего количества конденсированных продуктов, с высокой температурой горения. Смеси готовили двумя способами: сухим смешением компонентов и механической активацией в механоактиваторе АГО-2 в среде гексана при ускорении движения шаров 60g в течение 5 мин. Из полученных смесей прессовали таблетки. Для экспериментов по воспламенению – диаметром 3 мм и массой 0,01-0,02г, которые нагревали в тигле из нитрида бора в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Скорость нагрева тигля варьировалась.

В экспериментах с сухим смешиванием, простое нагревание таблеток с разными скоростями нагрева не привело к самовозгоранию (за исключением смеси $0.8(0.8W + 0.2C_2F_4) + 0.2Zr$). А в экспериментах с механоактивированными смесями, во всех образцах наблюдалось взрывное протекание реакций.

Для ударно-волновых экспериментов в стальной матрице диаметром 90 мм равноудаленно от центра вытачивались глухие отверстия (ячейки) диаметром и глубиной 10 мм для размещения исходных образцов в виде предварительно спрессованных таблеток.

Ударно-волновое нагружение осуществлялось за счет метания зарядом взрывчатого вещества стального ударника на поверхность матрицы и образцов. Инициирование детонации производили электродетонатором, расположенным в центре по оси сборки. Таким образом, конструкция ампулы сохранения обеспечивала одинаковые условия нагружения во всех ячейках.

Во взрывных экспериментах с сухим смешиванием, химическая реакция была зафиксирована только в смеси $0.9(0.8W + 0.2C_2F_4) + 0.1Al$ с образованием карбида вольфрама и трифторида алюминия, при этом треть составил не участвовавший в реакции остаток вольфрама. В случае с механоактивированным составом $0.9Ta + 0.1C_2F_4$ зафиксировано прохождение реакции с незначительным остатком чистого тантала и образованием продуктов в виде карбидов тантала Ta_2C и TaC .

Таким образом, показана существенная роль механической активации реакционных материалов в повышении чувствительности к тепловому и ударно-волновому инициированию.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №1.31. «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности. Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва. Актуальные проблемы робототехники»

ЭФФЕКТ ЛЕГИРОВАНИЯ СКАНДИЕМ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Д.М. Икорников, В.Н. Санин, Н.В. Сачкова

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
ade@ism.ac.ru

Комбинация высокой удельной прочности – выше, чем у большинства сталей и коррозионной стойкости определяет главную область применения титановых сплавов как аэрокосмическую технику. Присутствие неметаллических примесей (кислород, азот, водород и углерод) приводит к образованию растворов внедрения в обеих модификациях титана, все эти примеси вредные, они снижают пластичность титана и его сплавов, поэтому допустимое содержание их ограничено концентрациями 0,005...0,2 вес. %.

Традиционные методы (печная металлургия) получения титановых сплавов и алюминидов титана имеют ряд трудностей, вызванные высокой химической активностью исходных компонентов при повышенных температурах, разностью температур плавления, испарения и плотности исходных компонентов, необходимостью использования высокотемпературного вакуумного оборудования (вакуумно-дуговой, электронно-лучевой переплавы), повышенные требования к изготовлению литейных форм и т.д. [1].

Настоящее исследование направлено на синтез алюминида титана легированного Nb и Sc с применением метода центробежной СВС-металлургии. Для реализации автоволнового режима в системе Ti–Al необходим предварительный подогрев исходной смеси, поскольку тепловой эффект химического взаимодействия титана и алюминия недостаточен для обеспечения горения. В качестве базовой составляющей смеси использовались оксиды TiO₂ и Nb₂O₅ и фторид скандия (ScF₃) с алюминием, а энергетической – смесь пероксида кальция с алюминием и металлическим кальцием, позволяющая организовать самоподдерживающийся режим горения и перевести все компоненты в расплавленное состояние [2]. Для формирования гомогенной структуры и снижения неметаллических примесей использовали функциональные добавки.

Экспериментальные исследования показали, что смесь приобретает способность к горению при содержании энергетической составляющей (хЭС) в нем более 10 вес. %. С ростом хЭС до 100% скорость горения возрастает более чем в 10 раз и достигает величины 14 см/с.

Изменение содержания Al в экспериментальном составе от 20 до 40 вес. % не приводит к значительному изменению характеристик синтеза, но влияет на химический состав и содержание неметаллических примесей. С ростом концентрации Al, содержание кислорода в металлической фазе снижается.

Воздействие перегрузки оказывает сильное влияние на характеристики горения, состав и структуру литых ЖМ на основе Ti–Al. Так, в атмосферных условиях горение исходной смеси сильным разбросом реагирующего расплава ($\eta_2 = 30\%$).

Введение функциональных добавок в количестве не превышающем 3 вес. % и использования комплексного восстановителя в энергетической составляющей смеси снижает долю неметаллических примесей в конечном составе металлического продукта.

Показано сильное влияние начальных параметров синтеза (величины перегрузки, массы смеси) и содержания алюминия и пероксида кальция в исходной смеси на характеристики СВС-металлургии (скорость горения, выход целевых продуктов в металлический слиток, потери массы смеси при горении), состав и структуру целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S.P. Belov, M.Ya. Brun, S.G. Glazunov i dr. Titanovye splavy. Metallografiya titana i ego splavov. M.: Metallurgiya, 1992, p.352.
- [2] V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, Zh.A. Sentyurina, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov. Centrifugal SHS of cast Ti–Al–Nb–Cr alloys. International Journal of SHS, 2015, Vol. 24, No.4, p.177–181.

ДАВЛЕНИЕ СО СДВИГОМ В ПРОЦЕССАХ СВС

П.М. Бажин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
olimp@ism.ac.ru

В последние два десятилетия процесс кручения под высоким давлением (КВД) становится популярным как один из методов реализации процесса интенсивной пластической деформации (ИПД), который используется для получения материалов с ультрамелкозернистой структурой. В наши дни КВД используется так же как мощный научный инструмент для изучения структурных и мультифункциональных свойств объемных наноструктурированных материалов во многих различных областях науки и техники, включая физику, химию, геологию, космологию, биологию, материаловедение, трибологию и т.д.

Использование процесса КВД является весьма актуальным и для технологий СВС. Здесь можно представить разные направления:

- 1) изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенности формирования структуры в условиях давления со сдвигом (ДС);
- 2) разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию со сдвигом в СВС-процессах.

Идея использования совместного действия сдвигового деформирования и давления в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения порошков тугоплавких бескислородных соединений впервые реализована в так называемом процессе СВС-измельчения, разработанном в ИСМАНе [1]. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе синтеза горячие продукты горения измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза. Эта трудоемкая технологическая операция, осуществляемая в шаровых мельницах и атриторах, требует больших усилий ввиду высокой твердости материалов, порошок при этом загрязняется металлом. Обнадеживающие результаты по изучению не только этого процесса, но и его продуктов, показали перспективность развития указанных выше направлений исследований в этой новой области СВС.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования СВС порошков карбида титана и дисилицида молибдена в условиях сочетания давления с высокотемпературным сдвиговым деформированием [2]. Предложены две модификации установок открытого и закрытого типов, реализующие эти условия. Одну из них можно отнести к открытому типу реактора (реактор вытеснения), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор смешения). Предложенные установки и методики можно использовать для исследования влияния сдвигового деформирования и давления на процессы горения и структурообразование материалов. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу при синтезе, можно существенным образом влиять на размер зерна, морфологию и взаимное расположение зерен во всем объеме. В работе изучено влияние технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, на процесс СВС и синтезируемые материалы в условиях давления со сдвигом. Опираясь на полученные результаты, представлены перспективы, способы и области применения предложенных установок и методик для решения проблемы измельчения продуктов СВС, которые обычно получают в виде спека, обладающего большой прочностью. Практическая возможность проведения технологического процесса СВС в условиях воздействия давления со сдвигом позволяет

реализовать синтез тугоплавких металлов и измельчение не успевших остыть до комнатной температуры продуктов реакции в одном технологическом цикле.

Давление со сдвигом можно рассматривать, как основу для создания методики экспериментального исследования новых процессов СВС, которые до сих пор оставались малоизученными, что будет способствовать развитию и созданию новых передовых технологий получения неорганических материалов. Таким образом, новые технологические методы получения тугоплавких бескислородных материалов, основанные на воздействии давления со сдвигом на продукты горения, находящиеся в горячем состоянии, сулят большую экономию энергии, позволяют влиять на структуру порошков и их свойства. Создание теоретических основ влияния давления со сдвигом на СВС-процессы требует развития следующих направлений:

- изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенностей формирования структуры в условиях приложения сдвига и давления;
- механохимическое регулирование скорости и температуры горения СВС-составов;
- разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию сдвига и давление в СВС-процессах.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-3213.2017.8.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P.M. Bazhin, A.M. Stolin, M.V. Mikheev, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov. Self-Propagating High-Temperature Synthesis under the Combined Action of Pressure and Shear/ Doklady Chemistry, 2017, Vol. 473, Part 2, pp. 95–97.
- [2] P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, M.V. Mikheyev. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide/ Advanced materials and technologies. 2016. №1. pp.4-8

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ТРЁХСЛОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr+CuO+LiF)–(LiF)– (Zr+BaCrO₄+LiF)

В.Ю. Баринов¹, С.Г. Вадченко¹, В.В. Просянюк², И.С. Суворов², С.В. Гильберт²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²АО ФНПЦ «Научно-исследовательский институт прикладной химии», г. Сергиев Посад, Россия
barinov@ism.ac.ru

Одной из актуальных задач современной науки является прямое преобразование химической энергии энергетических конденсированных систем (ЭКС) в электрическую. Это определяет необходимость проведения экспериментальных и теоретических исследований процессов, протекающих при горении ЭКС. В данной работе проведено исследование закономерностей горения трехслойных ЭКС типа (Zr+CuO+LiF)/(LiF)/(Zr+BaCrO₄+LiF), представляющих собой высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ и применяемых в качестве электрохимических систем в пиротехнических источниках тока (ПИТ).

Установлено, что при горении батареи, составленной из трех ВГЭ, происходит генерирование электрического сигнала амплитудой 4,5 В и длительностью импульса ~ 1 с (Рис. 1).

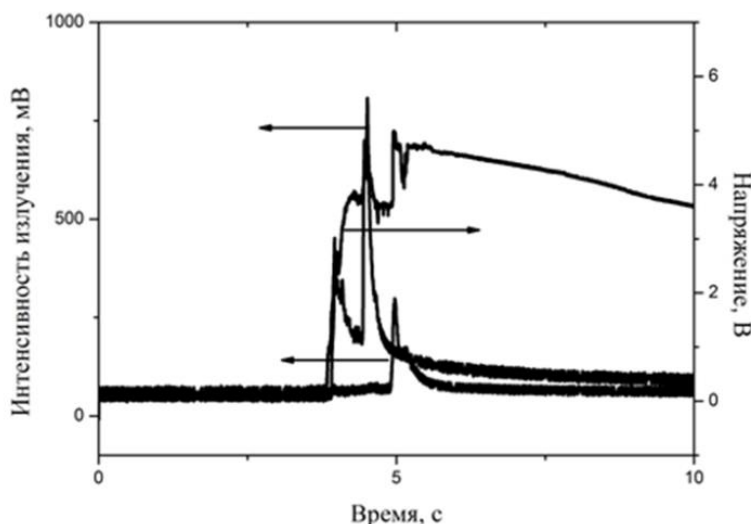


Рис. 1. Зависимость величины сигналов от фотодиодов и электрического сигнала в процессе горения батареи из трех ВГЭ от времени

Проведенные эксперименты показали, что электрический сигнал появляется при воспламенении батареи и продолжается до полного остывания сборки. Наличие металлов, обладающих электронной проводимостью в продуктах горения анода и катода, контактирующих непосредственно, а также оксида одновалентной меди, обладающего полупроводниковыми свойствами, обуславливают уменьшение электрического сопротивления продуктов сгорания ЭКС, а также импульсный характер электрического сигнала – быстрый (~ 0,2 с) подъём напряжения до максимального значения и практически экспоненциальное падение напряжения до минимального значения. Скорость горения образца, измеренная с помощью фотодиодов, составляет ~ 26 мм/с.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать предположение о том, что в процессе горения трёхслойная ЭКС (Zr+CuO+LiF)–(LiF)–(Zr+BaCrO₄+LiF) представляет собой ВГЭ – источник напряжения (ЭДС), имеющий малое внутреннее сопротивление (порядка 0,1 Ом). В процессе горения измеренная температура достигает ~

1200–1500°C, т.е. отдельные компоненты и продукты сгорания системы находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление. При воспламенении и по мере продвижения фронта горения появляется электропроводная зона, в которой протекают электрохимические процессы (генерируется электрический ток). На этой стадии происходит уменьшение сопротивления как за счет плавления электролита – фтористого лития, легкоплавких продуктов сгорания (одновалентного оксида меди), так и за счет увеличения площади проводящей поверхности. Когда фронт горения доходит до конца образца, его сопротивление достигает минимального значения. В это время он работает в режиме источника тока. Далее, за счет большой теплоотдачи в достаточно массивные электроды (толщина ВГЭ сравнима с суммарной толщиной электродов), образец остывает, электролитный расплав кристаллизуется, прекращаются диффузия носителей заряда и генерирование тока.

Таким образом, на активной стадии работы источника тока имеются два процесса, и строго разделить режимы генерации напряжения и тока можно только условно, один превалирует на стадии горения, другой – на стадии остывания. При наличии расплавленного электролита и активных электродных материалов в продуктах сгорания (металлического циркония в аноде и оксида меди в катоде) протекают электрохимические процессы – генерирование электрического тока до кристаллизации электролита при остывании.

СВС КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПИРОХЛОРА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ДОЛГОЖИВУЩИХ ОТХОДОВ

Т.В. Барина, И.П. Боровинская, Т.И. Игнатъева, В.Ю. Баринов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
tbarinova@ism.ac.ru

Переработка отработавшего ядерного топлива приводит к накоплению большого количества высокоактивных отходов (ВАО), безопасное и долговременное хранение которых представляет сложную научно-техническую проблему. Надежным способом изоляции ВАО может быть их иммобилизация в химически, термически и радиационно-стойкие минералоподобные материалы с высокой временной стабильностью.

В ИСМАНе ведутся работы по использованию СВС-технологии для иммобилизации различных видов твердых ВАО в минералоподобную керамику, пригодную для последующего захоронения на длительный период времени. Все эксперименты были проведены на моделях, имитирующих состав реальных ВАО.

С использованием метода СВС-компактирования были синтезированы следующие матричные материалы:

1. Композиционные матрицы на основе синтетических аналогов перовскита CaTiO_3 , цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ и поллукита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ для иммобилизации всей совокупности ВАО [1].
2. Матрицы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ для иммобилизации ВАО графита, содержащего радионуклид ^{14}C и аварийные фрагменты графитовых кладок [2].
3. Матрицы на основе пирохлора $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ для иммобилизации актиноид-цирконий-редкоземельной фракции ВАО [3].

Все керамические матрицы характеризуются высокой химической стойкостью, низкой открытой пористостью и высокой механической прочностью. Максимальная масса изготовленных блоков керамических матриц составляла до 1,750 кг.

В докладе представлены данные по изучению влияния условий синтеза на физико-химические характеристики матриц на основе $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, получаемых в режиме СВС.

Состав шихты для синтеза матриц на основе $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ включал следующие компоненты:



ZrO_2 был введен в состав шихты для замены атомов титана на цирконий в структуре пирохлора с целью увеличения его химической и радиационной стойкости. Благодаря присутствию Са (CaO) возможно увеличение инкорпорированных в структуру пирохлора четырехвалентных актинидов. В шихту вводили также до 20 мас.% имитаторов ВАО (мас.%): $\text{CeO}_2 - 25,0$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 50,7$; $\text{ZrO}_2 - 19,6$; $\text{MnO}_2 - 3,8$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,9$.

Шихтовую смесь прессовали в виде цилиндров диаметром 10–50 мм и весом 15–100 г. Синтез проводили на воздухе.

В результате СВС получены образцы матричных материалов на основе обогащенного цирконием пирохлора состава $\text{Y}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$. Се и La, входящие в состав ВАО и имитирующие поведение актиноидов, самостоятельных фаз не образовывали, а входили в виде изоморфных примесей в решетки минералоподобных фаз. Показано, что с увеличением количества ВАО в исходной шихте в матричном материале снижается доля пирохлора,

увеличивается содержание ZrO_2 и перовскитов $LaTiO_3$ и $CaTiO_3$, а также снижается степень замещения атомов Ti на Zr в структуре пироклора. Определена изоморфная емкость образующихся минералоподобных фаз в отношении Se и La . Изучено влияние плотности исходной шихты на T_g , фазовый состав и пористость получаемых материалов. Изучена химическая стойкость матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №16-53-00084.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т.В. Барина, И.П. Боровинская, В.И. Ратников, Т.И. Игнатъева, *Радиохимия*, 50 (2008) 274-278.
- [2] Т.В. Барина, И.П. Боровинская, В.И. Ратников, Т.И. Игнатъева, *Радиохимия*, 50 (2008) 278-281.
- [3] В.П. Кобяков, Т.В. Барина, В.И. Ратников, *Неорганические материалы*, 45(2009) 1-9.
- [4] Т.В. Барина, И.П. Боровинская, В.И. Ратников, Т.И. Игнатъева, А.Ф. Беликова *Радиохимия*, 55(2013) 539-543.

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ БОРСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

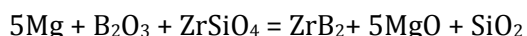
А.Н. Батқал, Г.К. Темирланова, Р.Г. Абдулкаримова

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Казахстан Алматы.
abatkalova@mail.ru

Получение тугоплавких порошковых материалов является задачей важной практической значимости для различных отраслей. Принцип получения порошковых материалов дает возможность использовать минеральное сырье, содержащее в своем составе соответствующие соединения для их синтеза. Следовательно, из борсодержащего минерального сырья возможно получение тугоплавких порошковых материалов [1].

В работе исследовали возможность получения порошка диборида циркония из борсодержащего минерального сырья, силиката циркония $ZrSiO_4$ и магния методом СВ-синтеза, отличающегося простотой, малой энергоемкостью и быстротой процесса. Управление процессами СВ-синтеза осуществляется определением оптимальных условий синтеза, применением предварительной механохимической активации (МА) компонентов шихты, которая в свою очередь обеспечивает полноту реакций и синтезом материалов заданного состава [1, 2].

СВС в системе $Mg+B_2O_3+ZrSiO_4$ проходит по следующей реакции:



Для СВ-синтеза борида циркония в качестве исходных компонентов использовали циркон ($ZrSiO_4$) Обуховского месторождения РК, боратовую руду Индерского месторождения РК, в качестве восстановителя порошок магния. В работе тугоплавкие порошковые материалы синтезировали в инертной среде аргона при давлениях 5атм и 10 атм. Определены оптимальные составы компонентов шихты, режимы комплексного воздействия предварительной МА, условия прохождения СВ-синтеза.

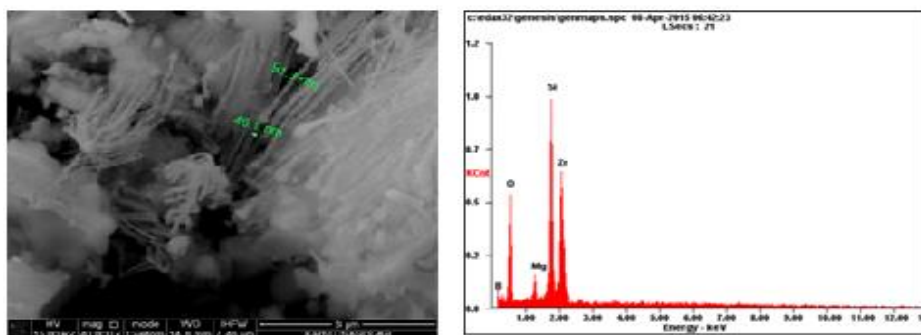
В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа после обработки конечных продуктов синтеза соляной кислотой, в течение 90 минут. Время предварительной МА шихты 10 минут, давление в реакторе 10 атм.

Из таблицы 1 видно, что оптимальным является состав с 31 масс.% магния, 10 минут предварительной МА компонентов, а также проведение синтеза при давлении 10 атм аргона.

На рис. 1 представлена морфология и микроструктура полученных продуктов СВС методом электронной микроскопии. Определено образование наноразмерных волокон диаметром 46,1 нм и 91,3 нм диборида циркония.

Табл. 1- Состав продуктов СВС системы $ZrSiO_4-B_2O_3-Mg$ в среде аргона (10атм).

Состав шихты $ZrO_2-B_2O_3-nMg$	Продукты СВС, %			
	ZrB ₂	ZrB	MgO	Zr _{0.904} Mg _{0.096} O _{1.904}
31%	94,7	3,3	2,0	-
38%	52,2	8,5	11,7	27,6
24%	31,3	4,7	22,6	41,4



	Wt%	At%
BK	15.95	31.86
OK	34.28	46.26
MgK	1.99	1.77
SiK	16.53	12.71
ZrL	31.25	7.40
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 1- Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $ZrSiO_4-B_2O_3-Mg$

Таким образом, показано, что комплексное использование МА и СВС дает возможность получить порошок диборида циркония с субмикронными и наноразмерными частицами при использовании обогащенной бортовой руды (40 м.с. % B_2O_3).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хужамуродова Г.А., Абдулкаримова Р.Г. Синтез нанопорошков TiB_2 в режиме горения // Известия НАН РК – 2015, № 2 – С. 23–28.
- [2] Kagan Benbesik, Mehmet Bugdayci, Ahmet Turan, Onuralp Yucel. Production of ZrB_2-B_4C Composite Materials via SHS Process/7th International Symposium on High – Temperature metallurgical Processing/Springer International Publishing/2016.-P. 205-210.

АНАЛИЗ ПОВЫШЕННОГО МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Н.И. Мухина, Е.В. Петров

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
svburavova@yandex.ru

Импульсное нагружение металлов часто сопровождается существенным увеличением скорости протекания физико-химических процессов. Например, в полосах локализованной деформации (синоним полос адиабатического сдвига) обнаружены рекристаллизованные зерна, в виде ультратонких равноосных частиц с размером 0.05–0.5 мкм, имеющие низкую плотность дислокаций [1,2], при этом ширина полос адиабатического сдвига меняется в широких пределах от 1 до 50 мкм. Время рекристаллизации оказалось на пять – семь порядков меньше, чем требуется в обычных условиях. Классические механизмы рекристаллизации – миграция высокоугловых границ и слияние субзерен – не способны объяснить размер зерна в полосах сдвига, поскольку традиционный процесс рекристаллизации существенно более медленный, чем деформирование.

Обнаружение сфероидального цементита в полосах локализованной деформации (ПЛД), где пластинчатый цементит оказался раздробленным и приобрел сфероидальную форму с размером 0.03–0.06 мкм дало авторам [3] основание предположить, что температура в полосе сдвига достигала 540°C. В наших исследованиях сфероидизации в условиях взрывного нагружения, размер глобулей достигал 3 мкм [4]. Заметим, что в квазистатических условиях режим отжига, переводящий пластинчатый перлит в сфероидальный при температурах 500–600°C требует длительной выдержки и завершается полностью только после 50–100 часов.

Аномальное ускорение диффузии наблюдали авторы работы [5]. Методом радиационных изотопов авторы показали способность радиоактивных атомов проникать на глубину до сотен микрон и даже до миллиметра. Коэффициенты диффузии многих металлов при этом оказались превосходящими коэффициенты в жидком состоянии, а по сравнению с коэффициентами в твердом состоянии превосходили их на 6–7 порядков. Диффузионная подвижность при импульсном нагружении в плотной ГЦК решетке γ -Fe оказалась выше, чем в рыхлой ОЦК решетке α -Fe, а рост коэффициента увеличивался с уменьшением температуры, в то время как для обычного массопереноса характерна обратная зависимость.

Целью данной работы – объяснить обнаруженное явление на основе новых сведений о физико-химических процессах, сопровождающих импульсное нагружение.

На основе проведенных экспериментах показана откольная природа локализации пластической деформации, которая обоснована многочисленными взрывными экспериментами по переходу откольных трещин (плоских, угловых, канальных, иглоподобных, радиальных, цилиндрических) в ПЛД [6]. Причиной локализации деформации является высокоскоростное растяжение материала, а не тепловое разупрочнение. Анализ повышенного массопереноса рассматривается на основе модели откольной локализации деформации, традиционная термомеханическая модель объяснить обнаруженное явление не может.

Экспериментально показано, что процесс локализации сопровождается миграцией элементов внедрения и дисперсных частиц легирующей фазы к местам откольной повреждаемости (трещины и ПЛД). Рис. 1 демонстрирует продольную ПЛД в алюминиевом дисперсно-упрочненном сплаве, на границах которой собрались частички легирующей

фазы. Сегрегация частиц свидетельствует о миграции интерметаллидов из соседней матричной области к местам откольной повреждаемости. Толщина слоя, (оцененная по шлифам), откуда поступают частицы легирующей фазы, составляла 10–20 мкм. Рис. 2 показывает, что внутри ПЛД интерметаллиды подвергаются дроблению; фрагментация материала является основным свойством ПЛД.

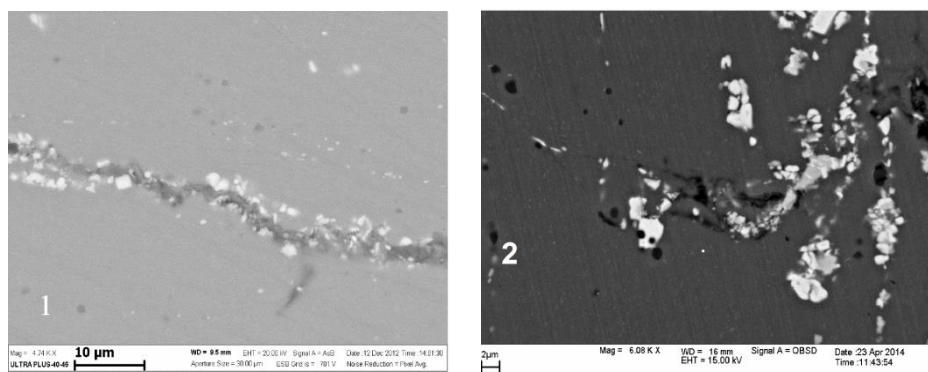


Рис. 1

В исходном состоянии сердцевина крупных частиц содержала нерастворимые интерметаллиды на основе примесных элементов железа и кремния, $(Al_{12}Mn_2Cu)$, $(Al-Fe-Si)$ и $(Al-Fe-Si-Mn)$, вокруг которых образовывался яркий ободок, обогащенный медью. После деформации, как это можно видеть на рисунке 3, контур ободка фрагментов частиц сохранялся, но цвет его приближался к цвету основного сплава, а размер их (до 3.5 мкм) сокращается в 4–8 раз, что свидетельствует о потере меди и частичном растворении ободка. Мелкие интерметаллиды, размером 1–2 мкм, с двух $\theta(Al_2Cu)$ и трехкомпонентным составом $S(Al_2CuMg)$ в исходном сплаве имели форму неправильных многоугольников. После деформации они приобрели округлые очертания, а размер многих из них стал меньше 0.5 мкм, что свидетельствует о растворении интерметаллидов в ПЛД.

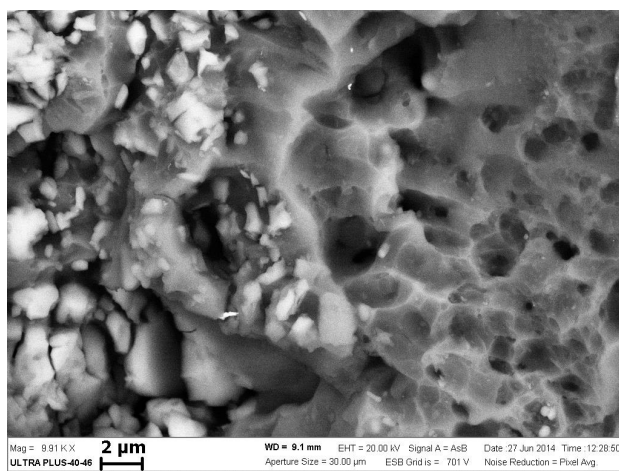


Рис. 2

Интересно, что миграция легирующих элементов, растворение фаз внедрения хорошо известны при квазистатическом холодном деформировании [7]. Активное развитие процесса массопереноса так же имеет место в полосах некристаллографического сдвига, но расстояние, на которое могут мигрировать атомы составляет 2–10 нм, это на несколько порядков меньше расстояния, проходимое при взрывных нагрузках. Импульсный характер миграции стимулирует ускорение процесса.

Рассмотрение волновых процессов взаимодействия волн разгрузки между собой и с гранями образца при формировании ПЛД [4] показало наличие осцилляцией напряжения в ультразвуковом режиме колебаний, который продолжается без действия внешних сил и после того, как ударная волна затухнет. Реверберация волн напряжений однозначно следует

из откольной модели и является неотъемлемым свойством процесса формирования ПЛД. Оценка показывает, что длительность динамического деформирования образца в форме осцилляции по крайней мере на два порядка превышает длительность начального импульса сжатия.

Увеличение длительности деформирования и наличие свободного объема в ПЛД являются факторами, способствующими увеличению подвижности атомов и миграции дисперсных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Andrade U.R, Meyers M.A. et al //Acta metall. mater. 1994. V. 42. № 9. P. 3183-3195.
- [2] Hines J.A., Vecchio K.S.// Acta mater. 1997. V. 45. № 2. P. 635-649
- [3] Hwang B., Lee S., et al //Materials science and engineering A. 2006. № 441. P. 308-320.
- [4] Буравова С.Н., Петров Е.В., Алымов М.И. // Докл. АН СССР. 2016. Т. 469, № 1. С. 1
- [5] Лариков Л.Н., Фальченко В.М. и др. //Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1073.
- [6] Буравова С.Н. Этюды на тему локализации динамической деформации. Saarbrücken, Germany: Palmarium Academic Publishing. 2014. ISBN 978-3-639-85284-4.
- [7] Кузнецов А.Р., Сагарадзе В.В. //ФММ. 2002. Т. 93. № 5. С. 13-16.

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ МЕХАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ, КАК ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В.Н.Борщ¹, В.А.Артюх², С.Я.Жук¹

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119334, Россия

borsch@ism.ac.ru

Полиметаллические катализаторы, получаемые из сложных многокомпонентных СВС-интерметаллидов, как было показано нами ранее [1-2], представляют собой новый класс катализаторов с высокой активностью как в окислительных, так и восстановительных процессах. Синтезированные к настоящему времени катализаторы включают в качестве базовых металлы группы железа (Fe, Co, Ni) в различных сочетаниях с добавками других элементов (Mn, Ce, V, Zr, La, Mo, Si, B). Активной фазой этих систем является разупорядоченный, в значительной мере аморфный, оксо-металлический слой, содержащий на поверхности специфические наноструктуры. Представляло интерес синтезировать и исследовать катализаторы на основе интерметаллидов этих же металлов, полученные другим способом.

В настоящей работе в качестве прекурсоров были получены из элементов высшие интерметаллиды состава MAl_3 , где $M = Fe, Co, Fe+Co, Ti$. Синтез состоял из двух стадий. На первой стадии порошки металлов (99.5%, 40 мкм) и алюминия (99.4%, 160 мкм) смешивались и подвергались активации в планетарной мельнице при различной скорости вращения и времени обработки (обычно 200-300 об./мин в течение 20-40 мин). Затем активированная смесь порошков подвергалась термообработке под вакуумом при температуре $580 \pm 20^\circ C$ в течение 3-4 часов (в случае смеси $Ti+Al$ при нагреве до $1100 \pm 20^\circ C$ в течение 10 мин инициировалась активная реакция). Микрофотографии шлифов отожженных смесей $Co+Al$ и $Fe+Al$ представлены на рис. 1 и 2. Можно видеть более крупнозернистую микроструктуру образца $Fe+Al$.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученного образца $Co+Al$ приведены на рис.3. Основной фазой является интерметаллид $CoAl_3$ с небольшими примесями низших интерметаллидов и непрореагировавшего кобальта.

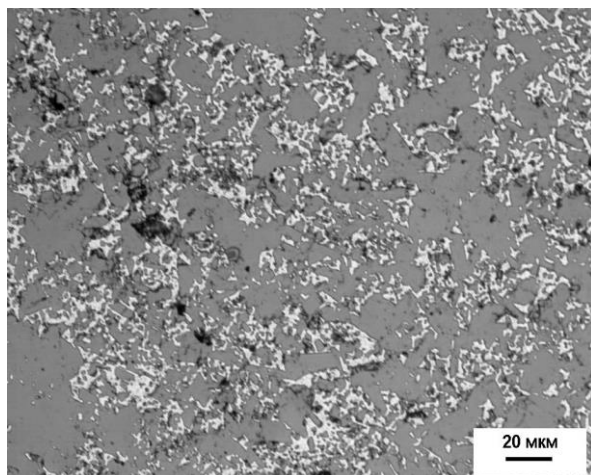


Рис. 1. Шлиф мехактивированной смеси порошков $Co+Al$ после термообработки

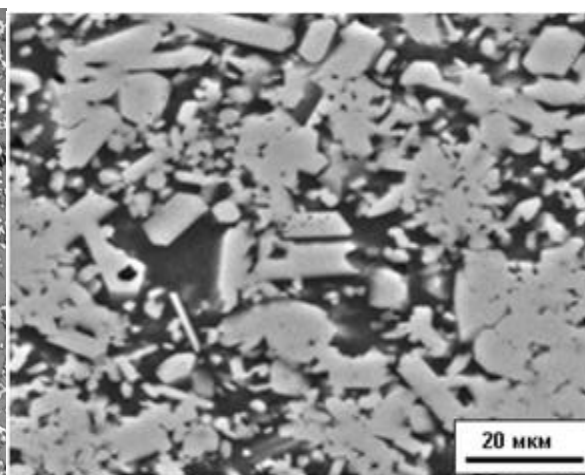


Рис. 2. Шлиф активированной смеси $Fe+Al$ после термообработки

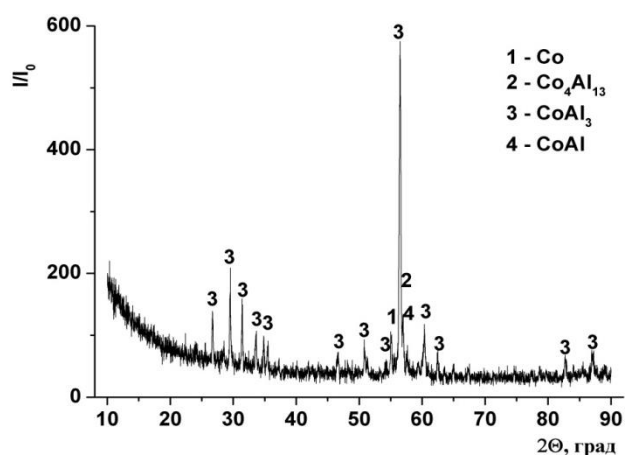


Рис. 3. Спектр РФА полученного интерметаллида с расчетным составом CoAl_3 .

Синтезированные интерметаллиды были подвергнут выщелачиванию и стабилизации по стандартной методике [1, 2]. Величина удельной поверхности полученных катализаторов были близки к типичным значениям для катализаторов на основе СВС-интерметаллидов (для Co катализатора она составила $16.5 \text{ м}^2/\text{г}$). Спектры РФА кобальтовых катализаторов были также близки, за исключением наличия в полученном здесь катализаторе фазы низшего интерметаллида (рис.4). На поверхности полученного здесь Co катализатора также были обнаружены наноструктуры (рис.5), однако их форма заметно отличается от структур на поверхности таково же катализатора, полученного из СВС-интерметаллида.

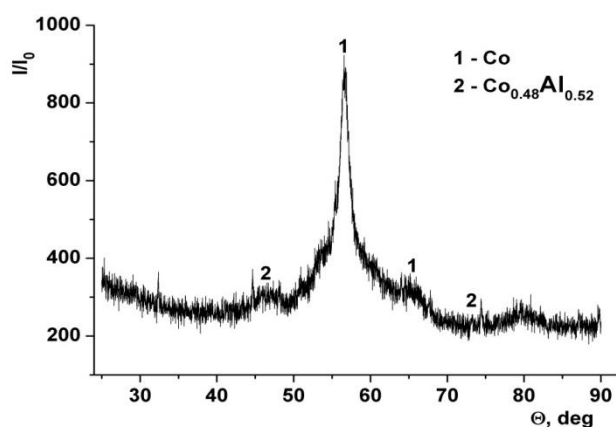


Рис. 4. Спектр РФА образца Co катализатора.

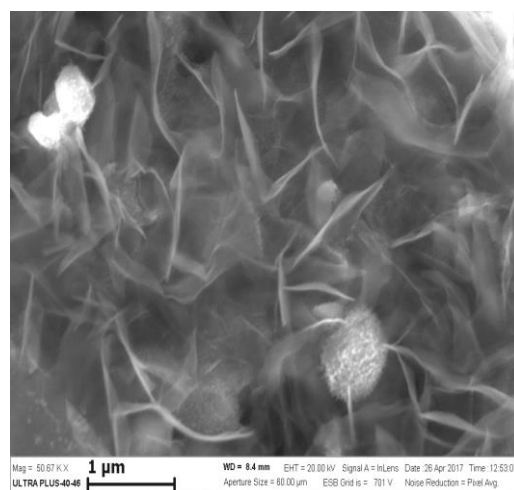


Рис. 5. Морфологи поверхности Co катализаторов

Синтезированные катализаторы были испытаны в двух процессах – глубокого окисления CO и пропана, и гидрирования CO₂. В процессе глубокого окисления CO катализатор после двух экспериментов практически полностью дезактивировался. На рис.6 показаны результаты второго эксперимента. Эти результаты согласуются с данными по исследованию СВС-катализаторов, согласно которым монометаллические катализаторы являются нестабильными в глубоком окислении. Продуктами гидрирования CO₂ при атмосферном давлении на Fe катализаторе (кроме H₂O) являются метан и CO. Оптимальной температурой по выходу метана, как можно видеть на рис.7, является 250°C.

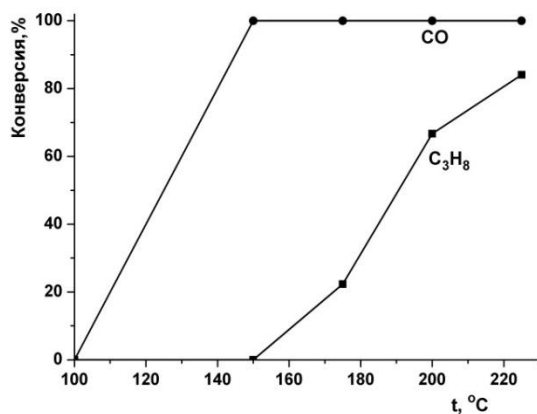


Рис.6. Зависимость конверсии CO и пропана от температуры в процессе глубокого окисления на Co катализатора. Состав газовой смеси: 0.2 % об. C₃H₈, 0.7 % об. CO, 1.5 % об. O₂, остальное – азот. Объемная скорость газа 120 000 ч⁻¹.

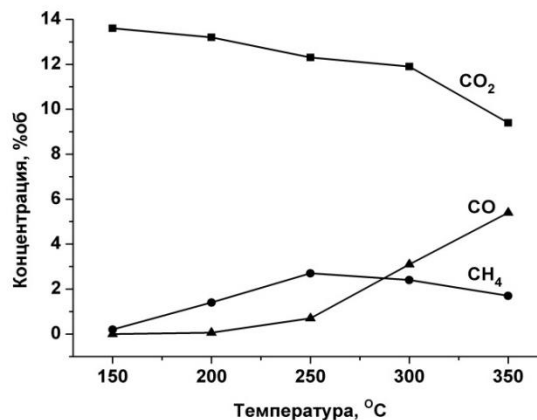


Рис.7. Зависимости концентраций CO₂ и продуктов его гидрирования от температуры на Fe катализаторе. Состав исходной газовой смеси: 14 % об. CO₂, 34 % об. H₂, 52 % об. He. Объемная скорость газа равна 6000 ч⁻¹.

Из полученных результатов следует, что высшие интерметаллиды металлов группы железа, полученные методом печного синтеза из активированных порошков, могут являться основой для получения катализаторов, активных как в процессах окисления, так и восстановления. Для улучшения их активности и стабильности следует усложнять их состав, как и в случае СВС-катализаторов, вводя дополнительные промоторы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д. Е. Андреев, В.И. Юхвид, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, С.И. Колесников, И.М. Колесников, А.Л. Лapidус. Кинетика и катализ, 56, (2015) 690-697.
- [2] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid. Int. J. SHS, 26, (2017) 124-128.

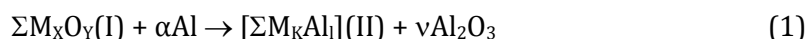
СВС-ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
borsch@ism.ac.ru

Нами впервые разработан новый класс полиметаллических катализаторов различных процессов, получаемых из сложных многокомпонентных СВС-интерметаллидов путем их обработки растворами щелочей, отмывки и последующей стабилизации раствором пероксида водорода [1-5]. Состав этих катализаторов на настоящее время включает металлы группы железа (Fe, Co, Ni) с добавками в качестве промоторов других d-металлов (Zr, V, Mo, Mn, Cu), РЗЭ (La, Ce) и неметаллов (Si, B).

Интерметаллидные прекурсоры являются продуктом жидкофазного процесса СВС-металлургии, общая схема которого может быть представлена следующим образом:



Этот автоволновой процесс состоит из двух этапов. На первом этапе происходит восстановление смеси оксидов (I) алюминием до свободных металлов, которые на следующем этапе взаимодействуют с избытком алюминия, образуя интерметаллидный сплав (II). В волне горения развивается высокая температура (>2500°C) и продукты представляют собой двухфазный расплав. Оксидный и металлический слои после застывания легко разделяются механически. Вследствие быстрого протекания процесса (1), второй этап не успевает пройти полностью, и сплав (II) состоит из высших и низших интерметаллидов с примесью непрореагировавшего алюминия. Микроструктура поверхностных шлифов типичного образца такого сплава представлена на рис.1, а результаты элементного анализа – в таблице 1. Видна специфическая зернистая структура, характерная для всех СВС-интерметаллидов, включающая зерна низших интерметаллидов (1,2) преимущественно базового металла (Ni), в окружении зоны высших интерметаллидов (3-10), в том числе с повышенным содержанием промоторов (Co – 5,6 и Mn – 3,4). Спектр рентгенофазового анализа (РФА) порошка этого интерметаллида представлен на рис.2. Наблюдаются фазы высших и низших интерметаллидов никеля и марганца, а также высшего интерметаллида кобальта. Такого рода микроструктура СВС-интерметаллидных сплавов в значительной мере предопределяет структуру получаемых из них катализаторов.

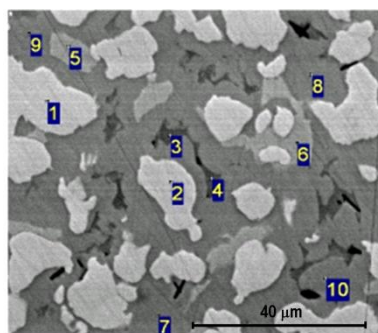


Рис.1. Микрофотография шлифа интерметаллидного прекурсора Ni-Co-Mn-Al (Ni:Co:Mn = 85:10:5 масс.)

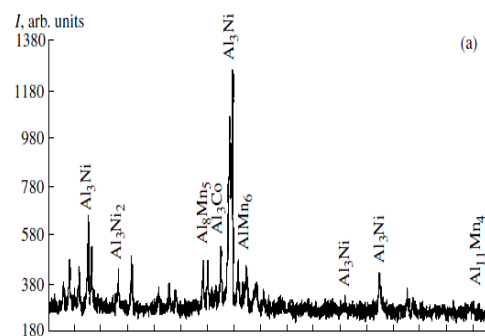


Рис.2. Спектр РФА Ni-Co-Mn-Al интерметаллидного прекурсора. Основные фазы: NiAl₃, Ni₂Al₃, CoAl₃, Mn₄Al₁₁, Mn₅Al₈, Mn₆Al

Табл. 1. Микронзондовый анализ шлифа интерметаллидного прекурсора

№ точки	Al	Mn	Co	Ni
1	41,04		4,53	54,43
2	40,87		5,14	53,98
3	61,95	22,44	2,15	13,47
4	62,15	21,94	1,73	14,18
5	50,26	1,12	10,76	37,86
6	51,37	1,20	11,15	36,28
7	55,23	3,98	4,42	36,36
8	56,38	0,41	3,85	39,36
9	56,42	1,19	3,21	39,18
10	55,53	0,28	3,75	40,44

В процессе выщелачивания разлагаются преимущественно высшие интерметаллиды, давая высокодисперсные смешанные металлические и оксометаллические (процесс происходит в водном растворе) фазы, оседающие на плохо выщелачивающихся зернах низших интерметаллидов как на носителях. Каркас низших интерметаллидов, таким образом, предохраняет зерна катализатора от полного разрушения, обеспечивая формоустойчивость. Свежеполученный катализатор пирофорен на воздухе, причем инициатором воспламенения, по нашему мнению, является адсорбированный (в значительной мере диссоциативно хемосорбированный) водород, получающийся в процессе выщелачивания. При стабилизации раствором пероксида водорода этот водород окисляется, а образующийся при разложении пероксида частицами металлов кислород химически и физически адсорбируется на поверхности катализатора, формируя защитную пленку. В результате полученные катализаторы не только устойчивы на воздухе, но могут работать при повышенных температурах в кислородсодержащих средах. Спектры РФА двух катализаторов различных процессов приведены на рис.3 и 4.

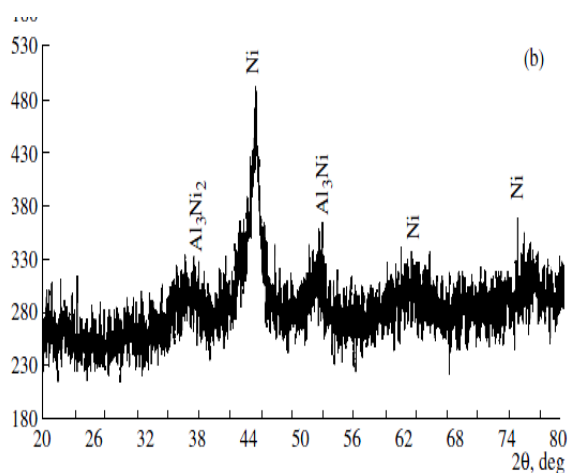


Рис.3. Спектр РФА катализатора глубокого окисления 85Ni-10Co-5Mn

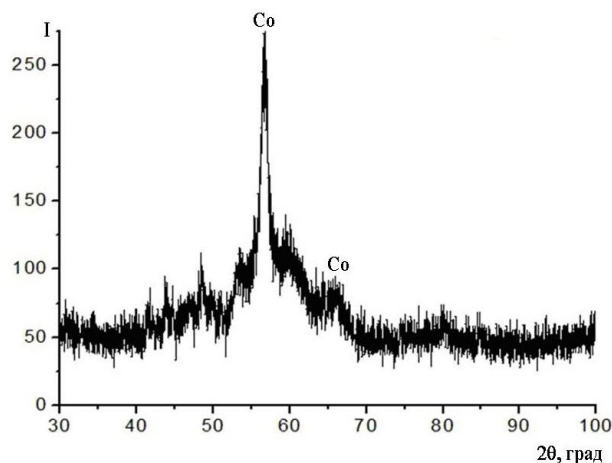


Рис.4. Спектр РФА катализатора Фишера-Тропша (ФТ) 100Co

На поверхности всех синтезированных таким образом катализаторов обнаруживаются специфические нанобразования, общий мотив которых представлен шестигранниками диаметром 1-2 мкм и толщиной ≤ 100 нм. Их внутренняя структура зависит от состава катализаторов. Это могут быть овальные гранулы 20-30 нм (рис.5,6), сложная геометрическая субструктура с плохо разрешаемыми элементами (рис.7), или такими же шестигранниками диаметром порядка 10 нм и толщиной 2-3 нм (рис.8).

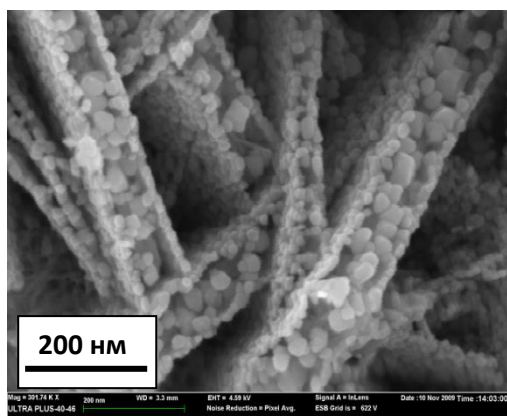


Рис.5. Наноструктуры на поверхности катализатора глубокого окисления 90Fe-5Mn-5Ce

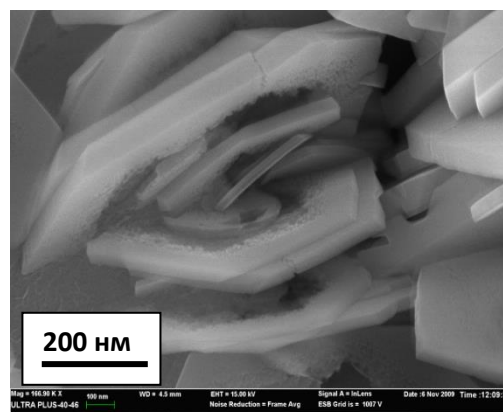


Рис.6. Наноструктуры на поверхности катализатора глубокого окисления 50Fe-35Ni-10Co-5Mn

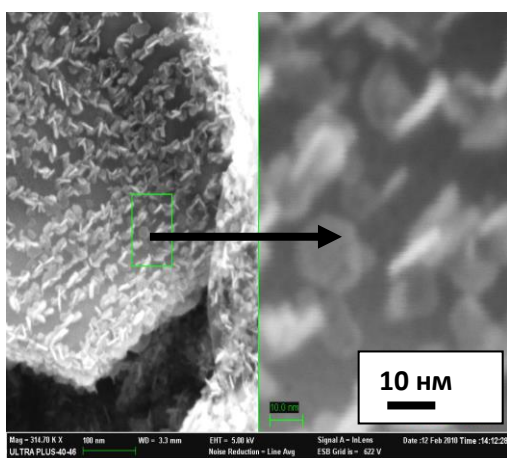


Рис.7. Наноструктуры на поверхности катализатора ФТ 100Co

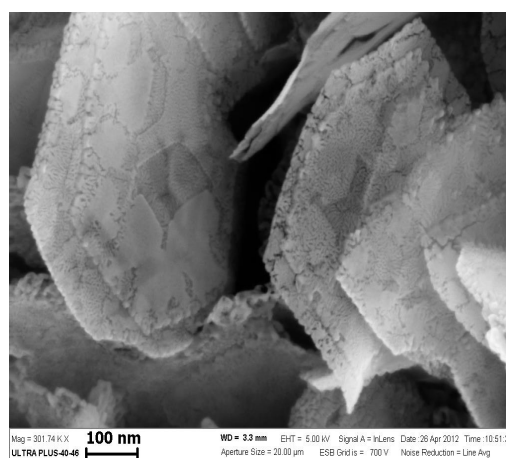


Рис.8. Наноструктуры на поверхности катализатора ФТ 95Co-5Ce

Катализаторы этого класса различного состава проявили высокую активность и селективность в процессе глубокого окисления CO, углеводородов и водорода, процессе Фишера-Тропша и гидродесульфирования (гидроочистке) дизельной фракции. На рис.9 приведены результаты испытаний Fe-Ni-Co-Mn катализаторов с различным содержанием Fe и Ni в глубоком окислении CO и пропана. Видно, что при увеличении содержания железа повышается активность в окислении CO и падает - в окислении пропана.

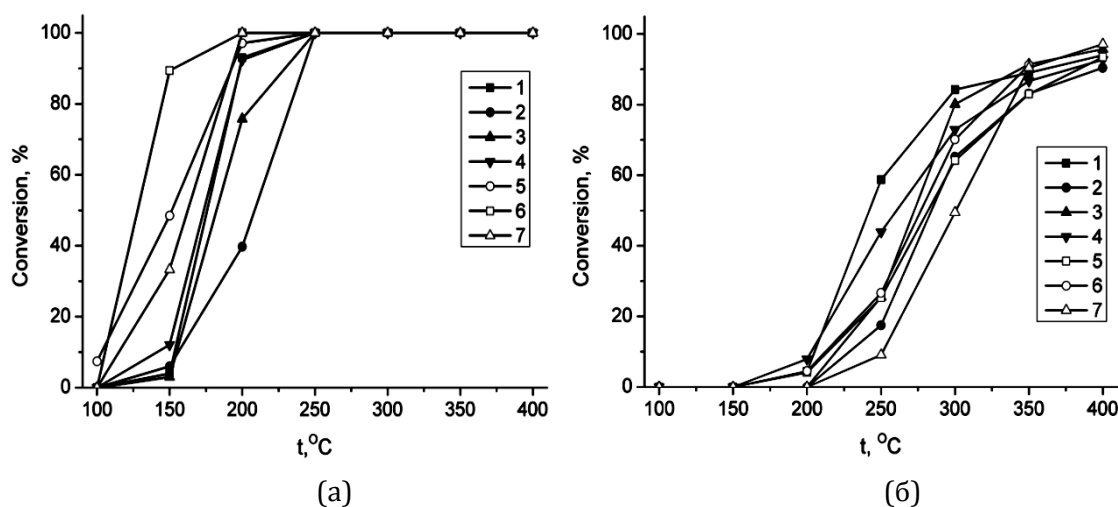


Рис.9. Конверсия CO (а) и пропана (б) на катализаторах $x\text{Fe}-(85-x)\text{Ni}-10\text{Co}-5\text{Mn}$: 1 - $x=10$, 2 - $x=20$, 3 - $x=30$, 4 - $x=40$, 5 - $x=50$, 6 - $x=60$, 7 - $x=70$. Состав газовой смеси: 0.2% об. пропана, 0.7% об. CO, 1.5% об. O₂, азот до 100%. Относительная объемная скорость газа 120000 ч⁻¹.

Катализаторы на основе кобальта показали высокие результаты в процессе Фишера-Тропша (Табл. 2). Так, при сравнимой с традиционным Co-Re катализатором активности селективность по выходу жидких углеводородов на Co-La оказалась гораздо выше, а большие значения фактора Андерсона-Шульца-Флори α указывают на повышенное содержание в продуктах тяжелой (дизельной) фракции.

Табл. 2 Исследования катализаторов в процессе Фишера-Тропша.

Режим испытаний: $CO : H_2 = 1 : 2$, $P = 2$ МПа, $T = 210^\circ C$

Образец	Активность, мкмоль CO / (с×г кат)	Селективность, мольн.%			ГЖХ анализ продуктов C ₅₊	
		CH ₄	C ₅₊	CO ₂	АШФ α	Изо/Н
100Co	1.29	7.2	92.8	0.0	0.90	0.18
50Co-50Ni	2.11	6.7	92.6	0.5	0.91	0.15
95Co-5V	1.27	7.1	92.9	0.0	0.92	0.16
95Co-5Zr	0.97	7.5	91.8	0.0	0.91	0.17
95Co-5Ce	4.64	12.7	73.7	1.1	0.82	0.15
95Co-5La	3.37	4.0	93.8	1.1	0.94	0.13
90Co-5Ce-5Zr	2.63	12.3	82.0	2.0	0.85	0.14
90Co-5La-5Zr	3.24	8.0	87.6	1.4	0.88	0.16
20%Co-0.5%Re/ γ -Al ₂ O ₃	3.95	7.0	88.0	1.5	0.83	0.25

Катализаторы на основе молибдена, полученные из СВС-интерметаллидов, очень хорошо проявили себя в гидроочистке дизельной фракции (ДФ), в Табл. 3 приведены результаты 8-часовых экспериментов при различных температурах с отбором проб через 2 и 6 часов после начала опыта на никель-молибденовом катализаторе. При оптимальной температуре 350°C степень очистки фракции за один проход достигала 99.7%.

Табл. 3 Исследование Mo-Ni катализатора в гидроочистке ДФ.

Режим испытаний: $P=3.5$ МПа, $V=1$ ч⁻¹, $H_2 : ДФ = 300$ нсм³/см³

Катализатор	Продолжительность опыта, ч	Начальное содержание серы, м.д.	Содержание серы в катализате, м.д. при температуре опыта, °C			
			250	320	350	400
80Mo-20Ni	2	9900	8285	92	56	130
	6	9900	8745	68	31	307

Представленные результаты доказывают, что из СВС-интерметаллидов может быть получен широкий класс высокоэффективных полиметаллических катализаторов как окислительных, так и восстановительных процессов.

Литература

- [1] В.Н.Борщ, Е.В.Пугачева, С.Я.Жук, Д.Е.Андреев, В.Н.Санин, В.И.Юхвид. ДАН, 419, (2008) 775-777.
- [2] В.Н. Борщ, О.Л. Елисеев, С.Я. Жук, Р.В. Казанцев, В.Н.Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, А.Л. Лapidус. ДАН, 451, (2013) 410-414.
- [3] Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Российские нанотехнологии, 10, (2015) 12-17.
- [4] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д. Е. Андреев, В.И. Юхвид, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, С.И. Колесников, И.М. Колесников, А.Л. Лapidус. Кинетика и катализ, 56, (2015) 690-697.
- [5] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid. Int. J. SHS, 26, (2017) 124-128.

ВЛИЯНИЕ ЗАЗОРА НА ГОРЕНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СМЕСИ Ti+2B.

С.Г. Вадченко, О.Д. Боярченко

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
vadchenko@ism.ac.ru

Газ при давлениях близких к атмосферному давлению обладает малой теплоемкостью и плотностью и его роль в переносе тепла в процессах твердофазного горения обычно не учитывают. Однако горение некоторых систем сопровождается выделением большого количества газов и возникающие при этом потоки газа, фильтрующегося из зоны горения, могут увеличивать зону прогрева и влиять на скорость горения. В данной работе предложена экспериментальная модель для исследования влияния газовой фазы на перенос тепла в волне горения.

Из смеси порошков титана и аморфного бора в соотношении Ti+2B прокатывали в валках ленты толщиной 0,25 -0,35 и шириной 15 мм и плотностью 2 г/см³. Ленту разрезали на отрезки длиной 50 мм и часть лент отжигали в вакууме при давлении около 10⁻² торр и температуре 700°C в течение 15 минут. Часть образцов была изготовлена из механически активированной смеси Ti+2B. Отрезки лент склеивали между собой попарно с определенным зазором между ними через картонные прокладки. В первом случае ленты склеивались между собой с помощью только продольных прокладок, в результате чего образец представлял собой сквозной канал прямоугольного сечения (тип I). Во втором случае между продольными направляющими клеивали поперечные прокладки, играющие роль преграды для передачи тепла потоком горячего газа от сгоревшей части образца (тип II). Температуру регистрировали термопарами, установленными по длине канала. Основная масса газов выделяется во фронте горения и уносит с поверхности легкие раскаленные частицы. Давление за фронтом горения значительно выше из-за газификации примесей и нагрева газа, находящегося в зазоре и в порах образца, и за счет этого возникает поток пылегазовой смеси, достигающий скорости движения 1-2 м/с. В случае сквозного канала наблюдается прогрев термопар, спай которых находился в канале, до 800-1000 °C, после чего происходит резкий рост температуры. На первой относительно длительной стадии происходит практически одновременный прогрев всех термопар. Вторая стадия, характеризующаяся резким ростом температуры, наблюдается при подходе к термопаре фронта горения в конденсированной фазе. При наличии перегородок движения газа в зазоре нет, и фиксируется только вторая стадия. В этом случае термопара показывает такой же рост температуры, как и при горении лент без зазора, когда спай термопары находится в конденсированной фазе. Если бы скорость горения определялась только теплопереносом в конденсированной фазе, отсутствие или наличие перегородок не играло бы роли. Разогрев термопар газовым потоком и увеличение скорости горения образцов без перегородок показывает, что перенос тепла потоком газа в данном случае оказывает существенное влияние. Для образцов, изготовленных из исходной смеси, скорость горения составляет 100мм/с, для отожженных в вакууме – около 150 мм/с, для образцов, прокатанных из активированной смеси – около 200 мм/с. При увеличении зазора до 1-2 мм скорость горения увеличивается в два раза, достигая соответственно 200, 300 и 400 мм/с. Разработанная модель в настоящем виде не дает количественную оценку вклада конвективного механизма теплопередачи в плотных гетерогенных системах, но может быть использована для исследования процесса распространения пламени в техногенных и природных пожарах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-03531

ГОРЕНИЕ ЛЕНТ ИЗ СМЕСЕЙ ТИТАНА С БОРОМ

С.Г. Вадченко

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
vadchenko@ism.ac.ru

Смеси титана с бором способны гореть в тонких слоях с высокой скоростью, причем скорость горения увеличивается с уменьшением толщины образца. Такое anomальное поведение этой системы дает возможность использовать ленты, полученные прокаткой этой смеси, в компактных энерговыделяющих и других пиротехнических устройствах. В данной работе исследована зависимость скорости горения лент, прокатанных из смесей $Ti+xB$, от концентрации бора и установлены пределы горения лент по концентрации бора. Ленты для исследования получали холодной прокаткой из смесей титана с бором. Использовали фракцию порошка титана с размерами 71-80 мкм, бор аморфный с размерами частиц менее 5 мкм. Ширина лент $b=5-6$ мм, толщина лент составляла 0,25-0,35мм. Ленты устанавливали горизонтально. Скорость горения на стационарном участке определяли по времени прохождения волны горения между термопарами и по видеозаписи процесса.

I – область составов с содержанием бора $x < 0,7$. Концентрация $x = 0,7$ является нижним пределом горения одиночных лент. Одиночные ленты из таких смесей не горят, но если сложить их в пачку, то по мере увеличения количества лент в пачке предел горения снижается и горение возможно в смесях с концентрацией бора $x = 0,55-0,65$. Образцы, из сложенных в пачку из нескольких лент позволяют расширить пределы горения, но скорость горения при этом резко уменьшается от 40 до 5 мм/с. Критическое количество лент в пачке, при котором еще возможно горение, возрастает до восьми. Более узкие значения пределов горения по концентрации бора пачки из лент по сравнению с массивными образцами могут быть объяснены плохими условиями теплопередачи между лентами. Небольшое изменение концентрации бора от $x = 0,7$ до $x = 0,65$ приводит к резкому увеличению критического числа лент в пачке и уменьшению скорости горения более чем в три раза. Это связано с действием нескольких факторов, действующих в противоположных направлениях: понижение энергетики реакции и температуры горения, изменение условий теплоотдачи, изменение условий отвода примесных газов. При увеличении числа лент в сэндвиче уменьшается эффективная теплоотдача в окружающую среду, но при этом ухудшаются условия отвода газов.

II – область с концентрацией бора $0,7 < x < 1$. В области этих концентраций наблюдается двухзонное горение одиночных лент. Фронт волны горения в этой области концентраций сильно искривлен по ширине лент. Горение на начальной стадии нестационарное: в средней части (по ширине ленты) фронт практически не движется, а по краям ленты распространяется быстрее, затем кривизна фронта уменьшается, он приобретает подковообразную форму и устанавливается стационарный режим. В средней части ленты на поверхности сохраняются следы плавления, и можно достаточно четко выделить центральную зону плавления продуктов горения. Теплоотдача в среднюю часть ленты приводит к быстрой кристаллизации продуктов, образующихся по ее краям. Средняя часть лент, получая дополнительное тепло от охватывающих его горячих продуктов, сгорает в сверхадиабатическом режиме. Под сверхадиабатическим режимом здесь подразумевается не более высокая температура горения, превышающая температуру фазового перехода, а увеличение количества расплава. Избыточное количество расплава выделяющийся газ раздувает, образуя большие поры. Состав краев и средней части лент по данным рентгенофазового анализа практически не отличается и включает TiB , TiB_2 , Ti_3B_4 и Ti , но размер кристаллов боридных фаз в зоне расплава крупнее, чем на краях ленты.

III – область с концентрацией бора $1 < x < 2$. Здесь реализуются наиболее высокие скорости

горения лент. При повышении концентрации бора в смеси скорость горения повышается и фронт горения становится практически прямым. За счет высокой скорости горения тепло не успевает отводиться от ленты, и она сгорает в условиях, близких к адиабатическим. Слабо выраженный максимум скорости горения лент лежит в области концентраций бора $x = 1,2-1,5$ и не совпадает с максимумом теплового эффекта реакции, который достигается для смеси $Ti+2B$. Это связано с тем, что увеличение теплового эффекта реакции при повышении концентрации бора в этих пределах не приводит к повышению температуры горения из-за плавления продуктов. В то же время теплопроводность смеси уменьшается и эти два фактора – повышение энергетики и уменьшение теплопроводности смеси действуют в противоположном направлении, что приводит к смещению максимума скорости горения в область концентраций бора $x < 2$.

IV – область с концентрацией бора $x > 2,1$. В этой области увеличение концентрации бора приводит к тому, что уменьшается и тепловой эффект реакции и теплопроводность, скорость горения резко падает и при $x = 2,2$ ленты не горят.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-03531.

СИНТЕЗ МАХ ФАЗЫ Ti_2AlC С ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СТАДИЕЙ ПРИ ГОРЕНИИ СИСТЕМЫ: $TiO_2 - Mg - Al - C$.

В.И. Вершинников, Д.Ю. Ковалёв

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

vervi@ism.ac.ru

Во всём мире ведётся активное изучение МАХ фаз сложных карбидных и нитридных соединений переходных металлов. Эти соединения имеют слоистую кристаллическую решётку. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к тому, что зёрна имеют nano выраженное слоистое (наноламинатное) строение. Такое строение даёт возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зёрна без макроскопического разрушения материала. Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с позиций уровня их свойств представляют МАХ-фазы на основе титана, например, Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (HIP) [1], спеканием в разряде плазмы (SPS) [2] и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3,4].

Несмотря на многообразие способов синтеза, все они предполагают использование безкислородных соединений в качестве исходных компонентов. Данные об использовании оксидных соединений металлов для синтеза МАХ фаз показаны в работе [5].

В этой работе использовали оксид титана, порошок алюминия и графит. Синтез проводили при нагревании до температуры 1500°C в течение 2 часов. Во всех примерах МАХ фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 содержал оксид алюминия и карбид титана.

Данная работа направлена на получение МАХ фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией с использованием оксида титана, а также на расширение сырьевой базы получения МАХ фаз, которые используются далее в качестве сырья для синтеза МХеп.

Синтез МАХ фаз Ti_2AlC в режиме горения осуществлялся в среде аргона под давлением 3Мпа по реакции: $2TiO_2 + 4Mg + Al + C = Ti_2AlC + 4MgO$ (1)

После химического выщелачивания в соляной кислоте продукт состоял из Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ и TiC (пример1, таб1). Образование шпинели $MgAl_2O_4$ говорит о недостатке восстановителя магния в шихте, при этом часть алюминия вступает в реакцию восстановления титана из его оксида, с образованием Al_2O_3 . Это приводит к образованию $MgO \cdot Al_2O_3$. Для доказательства этого, добавили 10% избытка алюминия к шихте пример 2 Табл. 1, это привело к увеличению содержания шпинели $MgAl_2O_4$ и увеличению содержания карбида титана в продукте Ti_2AlC (пр.3, Табл. 1)

Увеличение содержания магния в шихте уравнения (1) $Mg_{изб.}=20\%$ приводит к росту адиабатической температуре горения $T_{ад} = 2215K$ (пр. 2, Табл. 1) и полному восстановлению титана из его оксида магнием, с образованием МАХ фазы Ti_2AlC и карбида титана.

Табл. 1. Соотношение компонентов, избыток магния в шихте, адиабатическая температура горения и фазовый состав МАХ фазы Ti_2AlC после кислотного обогащения полупродукта $Ti_2AlC \cdot MgO$ в соляной кислоте HCl (1:3).

Состав,%(вес)				Mg,избыток %вес	Температура горения, Тад, К	Фазовый состав	№ примера
TiO ₂	Mg	Al	C				
56	34	9,2	4	0	2174	Ti ₂ AlC, MgAl ₂ O ₄ , TiC	1
50,9	36,7	5,6	3,8	20	2215	Ti ₂ AlC, TiC	2
50,5	36,4	9,3	3,8	20	1985	Ti ₂ AlC, MgAl ₂ O ₄ , TiC	3
49,4	38,6	38,6	3,6	30	1985	Ti ₂ AlC, TiC	4
48,6	39,5	8,3	3,6	35	1985	Ti ₂ AlC, TiC	5
49,6	38,8	8,4	3,2	30	1986	Ti ₂ AlC, TiC	6

Увеличение содержания избытка магния в шихте до 35% (пр. 5, Табл. 1) приводит к увеличению содержания карбида титана в порошке МАХ фазы Ti_2AlC . При этом адиабатическая температура горения уменьшилась и составила 1985К. Полученный порошок, после выщелачивания, представлял собой агломераты мелких пластин, толщина которых составляет от 100нм до 200нм.

Исследовалось влияние недостатка сажи на образование МАХ фазы Ti_2AlC и содержание карбида титана в порошке. При недостатке сажи равном 10%вес для шихты (пр. 4, Табл. 1) приводит к уменьшению содержания карбида титана до 3% в порошке (пр. 6, Табл. 1), а увеличение избытка сажи в шихте от 10% до 20% приводит к образованию смеси МАХ фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 и карбида титана. Наблюдается сильное смещение линий в области малых углов для фазы Ti_2AlC .

При замене сажи в шихте (пр. 4, Табл. 1) на графит, имеющий слоистую структуру, получился порошок МАХ фазы Ti_2AlC , с хорошо выраженными ламинатными слоями.

Выводы.

Из приведенных результатов исследований видно, что МАХ фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 возможно синтезировать, используя СВС с восстановительной фазой. На синтез Ti_2AlC , с минимальным содержанием карбида титана, оказывает избыток магния в шихте. Стехиометрическое содержание или его недостаток приводит к образованию шпинели $MgAl_2O_4$. Замена сажи в шихте на графит приводит к ярко выраженным ламинатным слоям.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yuelei Bai, Xiaodong He, Yibin Li, Chuncheng Zhu, Sam Zhang. Rapid synthesis of bulk Ti_2AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process. *J. Mater. Res*, 2009, Vol. 24, No. 8, p 2528 – 2535. DOI: 10.1557/JMR.2009.0327.
- [2] W. B. Zhou, B. C. Mei, J. Q. Zhu, X. L. Hong. Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique. *Journal Article Materials Letters*, 2005, Vol. 59, No. 1, p 131-134 DOI: 10.1016/j.matlet.2004.07.052
- [3] Michał Łopacín'ski, Jan Puszynski, and Jerzy Lis. Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self Propagating High Temperature Synthesis Technique. Article in *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, Vol. 84, No. 12, p3051 – 3053 DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x
- [4] P. M. Bazhin, D. Yu. Kovalev, M. A. Luginina, and O. A. Averichev. Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, Vol. 25, No №1, p. 30-34.
- [5] C. Li, S. Kota, C. Hu and M.W. Barsoum. On the Synthesis of Low-Cost, Titanium-Based MXenes. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, Vol. 7, No. 3, p 301 – 306. DOI: 10.4416/JCST2016-00042.

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ МА-СВС В СИСТЕМЕ Ta-Si-C

С. Воротыло¹, В.В. Курбаткина¹, Е.А. Левашов¹, Д.Ю. Ковалев², Н.А. Кочетов²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
s.vorotilo@misis.com

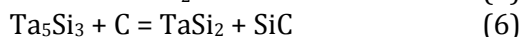
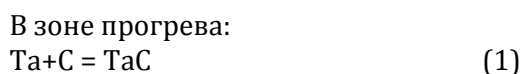
Композиционные материалы на основе силицидов тугоплавких металлов отличаются высокими эксплуатационными свойствами и стойкостью к окислению при температурах вплоть до 1600°C [1] и материалы представляют интерес для аэрокосмической, автомобилестроительной и энергетической отраслей. [1,2]. Кроме того, материалы системы Ta-Si-C и Ta-Si-C-BN обладают потенциалом для применения в качестве высокотемпературных наноструктурированных трибологических покрытий [3].

В литературе описано получение силицидов тантала и карбидов тантала и кремния множеством методов, включая нагрев смеси порошков, восстановление углеродом смеси оксидов, микроволновый синтез, горячее прессование, золь-гель синтез [4], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5–7]. Кроме того, в [2] описано получение наноструктурного композита TaSi₂-SiC посредством совмещения СВС и искрового плазменного спекания (ИПС).

Однако до сих пор не были описаны стадийность реагирования и механизмы фазо-и структурообразования для СВС в системе Ta-Si-C. Их исследование являлось целью данной работы.

В системе были исследованы три состава: TaSi₂-30%SiC, TaSi₂-50%SiC, TaSi₂-70%SiC. Рассчитанные адиабатические температуры горения смесей составляли 1589, 1690 и 1690 К соответственно. Для повышения реакционной способности смесей использовалась механическая активация реакционных смесей в ПЦМ Активатор-2S в течение 20 мин.

Термодинамические расчеты, исследования закаленных фронтов и динамический рентгенофазовый анализ фронтов показали следующих механизм горения в исследованных смесях.



Были проведены исследования зависимости температуры и скорости горения смесей от температуры подогрева T₀ и определены энергии активации горения смесей, которые составили для TaSi₂-30%SiC, TaSi₂-50%SiC, TaSi₂-70%SiC соответственно 440, 380 и 240 кДж/моль. Понижение энергии активации свидетельствует об увеличении объемов жидкой фазы во время горения и, соответственно, об увеличении вклада реакции образования SiC через жидкую фазу.

В зоне догорания происходит формирование наноструктуры из-за формирования частиц SiC внутри зерен TaC и Ta₅Si₃ в ходе твердофазных реакций. Конечные СВС-продукты содержат нанокристаллиты TaSi₂ и SiC размером 30-50 нм. Продукты СВС состава TaSi₂-30%SiC после горячего прессования при 1600°C имеют высокие механические свойства: твердость 19,1 ГПа и трещиностойкость 6,7 МПа*м^{1/2}

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bhaduri S.B., Qian Z.B., Radhakrishnan R. Further thermodynamic assessment for synthesizing transition metal silicides by the combustion synthesis process // *Scr. Metall. Mater.* 1994. Vol. 30, № 2. P. 179–184.
- [2] Park H-K, Park J-H, Yoon J-K, Lee K-T, Shon I-J. One step synthesis and densification of nanocrystalline TaSi₂-Si₃N₄ composite from mechanically activated powders by high-frequency induction-heated combustion // *J. Electroceramics.* 2009. Vol. 23, № 2–4. P. 542–547.
- [3] Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph V., Bashkova I. A., Sheveiko A. N., Levashov, E. A.. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 28, № 1. P. 32–39.
- [4] Yen B. K., Aizawa T., Kihara J., Sakakibara N. Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. Vol. 239–240. P. 515–521.
- [5] Merzhanov A.G. Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizons of Cognition // *Combust. Sci. Technol.* 1994. Vol. 98, № 4–6. P. 307–336.
- [6] Varma A., Jean-Pascal Lebrat. Combustion Synthesis of Advanced Materials // *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 2179–2194.
- [7] Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis // *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 311–332.
- [8] Xiaohong Sh., Xierong Z., Hejun L., Qiangang F., Jizhao Z. TaSi₂ Oxidation Protective Coating for SiC Coated Carbon/Carbon Composites // *Rare Met. Mater. Eng.* Northwest Institute for Nonferrous Metal Research (China), 2011. Vol. 40, № 3. P. 403–406.

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

А.В. Галахов, М.И. Алымов, В.А. Зеленский

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, Москва, 199991, Россия

alymov.mi@gmail.com

Проведены исследования по спеканию образцов из порошков оксинитрида алюминия, полученного путем проведения СВС процесса в азотсодержащих алюмогелях. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие каких либо примесей в фазовом составе синтезированных порошков. Рентгенограмма приведена на рис.1.

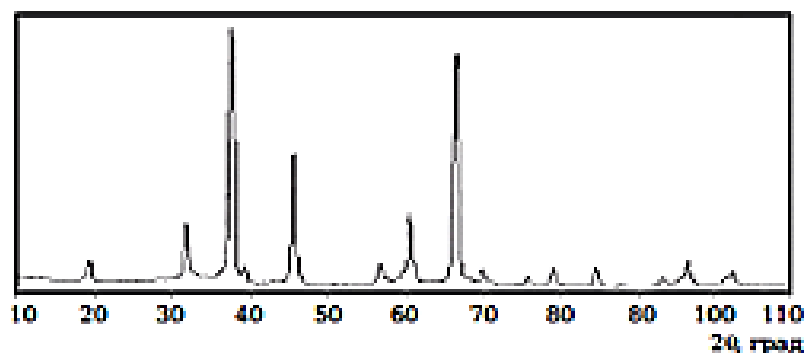


Рис.1. Рентгенограмма порошка, полученного методом СВС в азотсодержащем алюмогеле.

В работе использовались порошки с минимальной предварительной подготовкой. Исходное порошковое сырье имело невысокую дисперсность – $S_{уд}=1.25 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ-метод. «ASAP 2020» фирма Микрометрикс США). За отсутствием помольных тел из алона и емкостей, футерованных тем же материалом измельчение исходного сырья проводили вручную в агатовой ступке с дальнейшим просевом через сито с размером ячейки 0,28 мм. Непросеянный остаток составил 18% по массе. Удельная поверхность просеянного порошка незначительно отличалась от таковой для исходного – $S_{уд}=1.32 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из просеянного порошка прессовали таблетки Ø18 мм при давлении 120 МПа без добавления связующего. Таблетки размещали на молибденовых подложках и помещали в печь 916G-HP60 Thermal Technology LLC. Спекание проводили в атмосфере азота при температуре 1900°C, варьируя временем выдержки – от 6 до 14 часов с градицией 2 часа.

После спекания методом гидростатического взвешивания определяли плотность. Как ранее отмечено удельная поверхность использованных порошков была невысокой – 1.32 м²/г. В тоже время согласно расчетам по известной формуле $d = 6/S\rho$ (S – удельная поверхность, ρ – плотность материала) средний размер частиц, соответствующий этой удельной поверхности равен ~12 мкм. Разумеется, остаток на сите с размером ячейки 0,28 мм = 280 мкм (18% по массе) свидетельствует о том, что используемые порошки сильно агломерированы. Присутствие в порошках агломератов дает негативный эффект как при формовании заготовки, так и при ее спекании. Как показано в [1] в исходной заготовке в присутствии агломератов реализуется крайне неоднородная структура пор [2], в которой существенную долю занимают крупные межагломератные поры, как правило, не стягивающиеся даже при значительном увеличении времени спекания. На рис. 2 представлен образец, спеченный при $T = 1900^\circ\text{C}$ и времени выдержки при этой температуре 10 часов. Видно, что полученный материал имеет следы прозрачности, но остается недостаточно плотным. Для увеличения плотности и прозрачности спеченных образцов необходимо повышать дисперсность исходного порошка путем разрушения агломератов в оксинитриде алюминия синтезированном СВС методом. Требуется организовать процесс

механического измельчения в помольных емкостях, футерованных алоном с помольными телами того же состава.



Рис. 2. Внешний вид образца, полученного спеканием из порошка, синтезированного методом сжигания азотсодержащего алюмогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН ПРАН 1.14П.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Галахов А.В. Агломераты в нанопорошках и технология керамики.- Новые огнеупоры, №9, 2009, с.20-25.
- [2] А.В.Галахов. Структура порошкового компакта. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц // Новые огнеупоры, №5, 2014, с.22-32.

ДЕТОНАЦИОННО-ПОДОБНЫЕ СВС ПРОЦЕССЫ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ОКИСЛИТЕЛЬ-ГОРЮЧЕЕ

А.Ю. Долгобородов^{1,2}

¹ОИВТ РАН, Ижорская ул. 13 стр.2, Москва, 125412, Россия

²ИХФ РАН, ул. Косыгина 4, Москва, 119991, Россия

Распространение ударных волн в смесях реакционно-способных твердых веществ сопровождается процессами, которые резко ускоряют протекание химических реакций на поверхности частиц: сильный разогрев в местах контакта, взаимное перемещение и перемешивание компонентов и продуктов реакции, разрушение исходной структуры частиц и др. В ходе ударного сжатия могут протекать экзотермические реакции со значительным энерговыделением. В результате возможно образование горячих продуктов, которые могут стать своеобразным рабочим телом для дальнейшего самоподдерживающегося распространения химической реакции в смеси. Если скорость реакции будет достаточно высокой, то могут быть созданы условия для «твердофазной» («безгазовой») детонации.

В данной работе приведены результаты исследования возможности детонации в «безгазовых» смесях. Для исследований были выбраны смеси металлов с окислителями, обладающие высоким экзотермическим эффектом и образующие твердые конечные продукты. В качестве основных металлических горючих были выбраны Al и Mg, также в ряде смесей использовались Ti, Zr, Si и В. Из окислителей в большинстве экспериментов использовались оксиды металлов, сера и фторопласт-4 (Ф-4).

Смеси готовились на основе порошков компонентов с различными формой и размерами исходных частиц от долей микрона до 200 мкм. Для повышения реакционной способности смесей использовался метод предварительной механохимической активации в шаровых мельницах. Режимы активации подбирались таким образом, чтобы добиться максимально возможной активации и однородности смеси без протекания химической реакции между компонентами при обработке. С помощью этого метода удастся создать композиции с высокой поверхностью контакта реагентов, перемешанные на нано-уровне. Кроме того, деформация исходных частиц в процессе активации приводит к образованию дефектов кристаллической структуры, что также увеличивает реакционную способность смесей. Разработанный метод позволяет получать механоактивированные энергетические композиты (МАЭК) состоящие из субмикронных или наноразмерных слоев окислитель-горючее, механически связанных между собой. Структура МАЭК при одинаковой дозе обработки зависит как от типа частиц исходного металла, так и окислителя. Если при активации смесей металл – фторопласт, получаемый композит представляет собой чешуеобразные частицы из фторопластовой матрицы с субмикронными фрагментами металлических частиц, то при активации Al + MoO₃, CuO и др. структура в значительной степени зависит от формы исходных частиц металла. В ходе работы были определены оптимальные условия активации для различных смесей.

После перемешивания в мельнице образцы исследуемых смесей изготавливались холодным прессованием до плотности 0,75-0,95 от максимальной плотности (TMD), либо использовались образцы насыпной плотности с ручной подпрессовкой до плотности 0.2-0.4 TMD. Ударные волны в образцах создавались ударом пластины или контактным подрывом зарядов ВВ. В опытах регистрировалась яркостная температура на контактной границе с оконным материалом, профиль давления в индикаторах, скорости распространения процессов измерялись оптическим или электро-контактным методами.

Для плотных МАЭК Al/S, Al/MoO₃, Mg/MoO₃ было установлено существенное повышение яркостных температур на контактной границе с LiF по сравнению с расчетными температурами для нереагирующих смесей. Так для смеси Al/S температура превышала

3200°K уже за десятые доли мкс. При этом для Al/S также было обнаружено появление детонационно-подобных профилей давления. Для смесей серы с другими металлами подобные профили не наблюдались.

Для МАЭК Al(Mg) с S, MoO₃, CuO и др. были проведены исследования как ударно-индуцированных реакций, так и процессов горения. Для пористых образцов получены высокие скорости взрывного горения, достигающие 800 м/с. При инициировании ударно-волнового процесса при диаметрах зарядов от 10 до 40 мм наблюдается затухающий детонационный процесс с переходом во взрывное горение. Распространение ударно-волнового процесса носит неустойчивый характер. В ряде опытов наблюдалось увеличение скорости на отдельных базах измерения с последующим затуханием. Повышение реакционной способности для этих смесей за счет механоактивации оказалось недостаточным для получения детонационно-подобного процесса с постоянной скоростью.

Для МАЭК Al/Ф-4 и Mg/Ф-4 получен стационарный режим распространения реакции, имеющий все признаки детонации. Эксперименты по измерению скоростей ударно-индуцированных реакций проводились в металлических и пластиковых трубах различного диаметра при плотности зарядов 0.2-0.4 TMD. Полученный процесс имеет сверхзвуковую скорость, которая не меняется в пределах ошибок измерения на длине заряда, превышающей 10 диаметров (скорость звука по ультразвуковым измерениям менее 100 м/с). Максимальный тепловой эффект в смеси Al/Ф-4 достигается при весовом соотношении компонентов 26,5/73,5. С приближением к этому соотношению скорость детонации (D) увеличивается, а длина участка выхода на стационар уменьшается. Наибольшая D=1300 м/с соответствует максимально возможному для системы Al/Ф-4 энерговыделению, отвечающему условию завершенности реакции в смеси стехиометрического состава. Этот факт свидетельствует о высокой степени взаимодействия компонентов МАЭК Al/Ф-4 в зоне химической реакции детонационного комплекса. Продукты детонации создают в пластинах-свидетелях ударные волны с амплитудой 0,5-2,0 ГПа. Аналогичный детонационно-подобный процесс получен для МАЭК Mg/Ф-4. Продукты сверхзвукового детонационно-подобного СВС процесса представляют собой смесь наноразмерных частиц (50-100 нм) С (графита) и MgF.

Механизм распространения детонации в данных смесях имеет гетерогенный характер и развивается эстафетным способом за счет передачи реакции высокоскоростными потоками продуктов взрыва от одного очага к другому.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии» и проекта РФФИ № 16-29-01030. При выполнении экспериментальных исследований использовалось оборудование взрывного центра коллективного пользования (ЦКПВ)

ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ

А.В. Долматов, И.В. Милюкова, А.Э. Алиев, Д.В. Санников

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Чехова 16, 628011 Россия
adolmatov@bk.ru

Процессы высокотемпературного синтеза характерны для многих современных технологий производства на основе металла и керамики. Газотермическое напыление покрытий, прямое лазерное построение объемных деталей и наплавка, технологии СВС используют высокие температуры для активации различных механизмов трансформации дисперсных веществ в новый материал с уникальными характеристиками, который может быть локализован для придания изделию функционально-градиентных свойств. Разработка и эксплуатация подобных технологий невозможна без контроля температурной и фазовой динамики синтезируемого материала. Цель работы заключалась в построении и экспериментальной проверке подхода пирометрической диагностики структурообразования в быстропротекающих высокотемпературных процессах.

В основе подхода лежит фундаментальная зависимость оптических свойств материалов от микро- и макроструктуры поверхности твердого тела или взаимодействия молекул и атомов в расплавах. Сочетание методов яркостной и спектральной пирометрии позволило авторам по тепловому излучению материала оценить его монохромную излучательную способность. Теоретически показано, что на участке спектра, где коэффициент излучения не меняется с длиной волны, значение оценки совпадает с действительной величиной. Кроме того, для идентификации фазового перехода в процессе нагрева или охлаждения материала важно контролировать не абсолютное значение функции излучательной способности (степени черноты материала), а ее скачок.

Экспериментальная проверка изложенного подхода выполнялась в процессе нагрева электрическим током молибденовой, танталовой и вольфрамовой фольги в среде аргона. Регистрация данных осуществлялась оригинальным микропирометрическим комплексом, в котором тепловизионный и спектральный измерительные каналы имели общую область визирования на объекте. В ходе стационарного нагрева выявлена эволюция пространственных структур на поверхности образцов (рис. 1), получены зависимости температуры и излучательной способности от мощности тепловыделения (рис. 2).

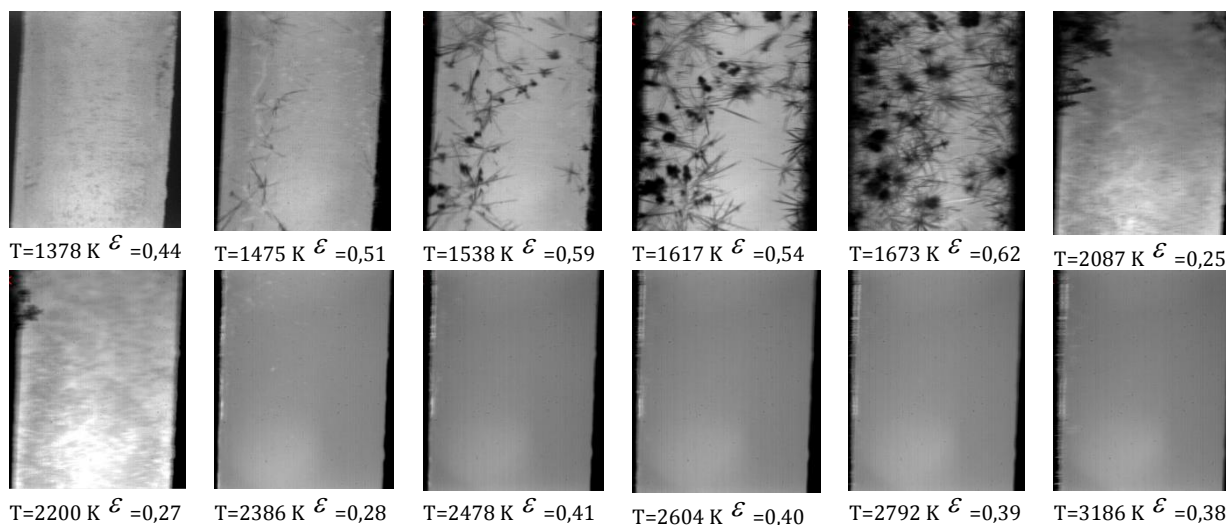


Рис. 1. Эволюция оксидных, нитридных и карбидных структур на поверхности вольфрамовой фольги (ширина вольфрамовой ленты 2,5 мм)

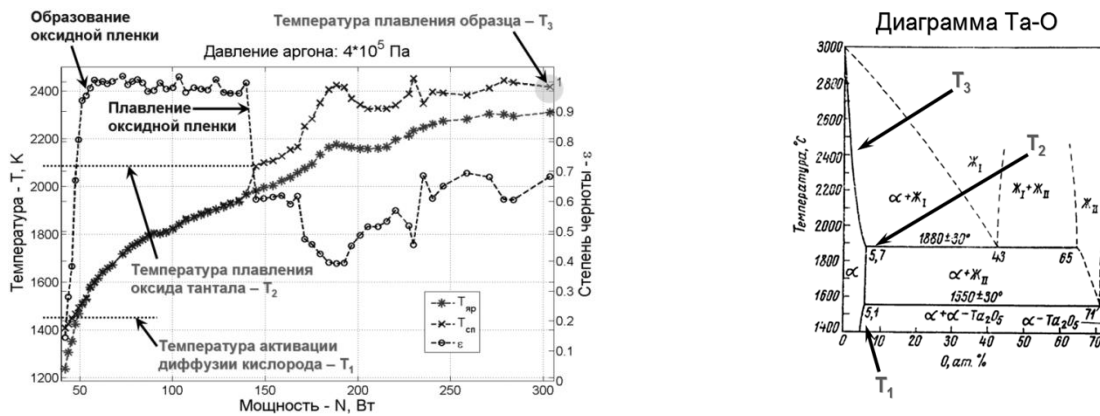


Рис. 2. Поведение теплофизических характеристик в эксперименте с танталовой фольгой

Градиент температуры на образце (к середине) в момент отключения тока привел к образованию на поверхности зон с разной отражательной способностью (рис.3). Исследование закаленных образцов на электронном микроскопе с приставкой для микроэлементного анализа и дифрактография показали наличие на поверхности соединений указанных металлов с кислородом, азотом и углеродом. Концентрация этих примесей и состава соединений с ними хорошо коррелирует с поведением монохромной излучательной способности, что дало возможность построить и обосновать гипотезу о последовательности смены фазовых состояний в областях визирования образца. По резким изменениям зависимости излучательной способности, полученной в эксперименте, определены температуры фазовых переходов, которые с точностью 20-50 градусов совпали со справочными данными и данными диаграмм состояний. Исследовано поведение температуры фазовых переходов в зависимости от давления внешней среды (аргона). В эксперименте с танталовыми образцами произведена тепловизионная съемка явления осцилляции агрегатного состояния (твердое-жидкое) оксида тантала и перестройки макроструктуры поверхности, связанное с ним.

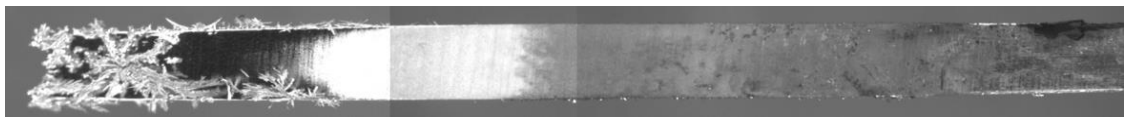


Рис. 3. Образец молибденовой фольги после закалки (слева – место плавления; справа – исходный материал, где температура не превышала 400 К; ширина ленты - 2 мм)

Экспериментальные исследования продемонстрировали, что по поведению монохромной излучательной способности, измеряемой пирометрическими методами, возможен контроль структурообразования, и этот подход обладает достаточной чувствительностью для определения температуры фазовых изменений в материале. Пространственное и временное разрешение экспериментальной установки при измерении излучательной способности материалов составляло 100 мкм и 1 мс. Однако, теоретически, найден способ, улучшить эти характеристики до 1 мкм и 50 мкс соответственно. Его аппаратная реализация позволит исследовать механизмы структуро- и фазообразования в масштабе отдельных частиц порошка, включая аморфное и жидкое состояние вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-48-00100).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Долматов А.В., Милюкова И.В., Пургин А.М., Исакова И.М. Пирометрические исследования структурообразования в процессе стационарного нагрева вольфрама // Современные научные исследования и инновации. 2016. № 12 (68). С. 281-290.
- [2] Долматов А.В., Милюкова И.В., Исакова И.М., Калачев А.В. Автоматизированный комплекс пирометрического контроля структурообразования в материалах // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов. 2017. № 7. С. 172-183.

ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ПОДВОДЕ ЭНЕРГИИ

В.П. Ефремов

Объединенный институт высоких температур РАН 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2
dr.efremov@gmail.com

Прозрачные диэлектрики, такие как плавленный кварц способны транспортировать излучение высокой интенсивности. При этом прозрачная среда не греется. При нарушении прозрачности происходит выделение тепловой энергии (термализация) в объеме непрозрачного участка кварца. При нагревании кварц теряет прозрачность. Фронт поглощения начинает двигаться навстречу излучению со скоростью волны теплопроводности. Возникает горение диэлектрика под действием внешнего источника энергии.

Удобной средой для изучения таких процессов являются одномодовые оптические кварцевые световоды. В световодах переносимая энергия локализована в сердцевине световода и одинакова в каждом сечении. Эти световоды широко используются в линиях связи.

Воздействие интенсивного лазерного излучения может приводить к быстрому необратимому повреждению световодов связи по всей длине. Разрушение происходит в режимах «горения» световодов, или «оптической детонации» [1,2]. И «горение» и «оптическая детонация» световодов разрушают световую проводимость кварцевых световодов. Скорость распространения «горения» зависит от плотности энергии и составляет несколько метров в секунду. Процесс «горения световодов» был открыт в Р. Кашьяпом в 1987 году [3]. Интерпретация низкоскоростного оптического разряда в рамках теории горения была представлена в совместной работе ОИВТ РАН и ИСМАН [4]. Детонация была обнаружена ОИВТ РАН совместно с ЦЕНИ РАН в 2006 году [1,2]. Скорость распространения «детонационного разрушения» на два порядка величины быстрее, чем известные опубликованные данные по горению световодов и составляет ~ 3 км/с.

Цель настоящей работы – анализ характера разрушения материалов световодов при детонационно-подобном режиме распространения.

Исследования были проведены на модельных и промышленных световодах. Разработанные экспериментальные методы позволили визуализировать структуру детонационного фронта в кварцевых световодах под действием интенсивного лазерного излучения [5]. Для режимов «оптической детонации» зарегистрирован сложный характер течения во фронте (двух волновая конфигурация). Сочетание данных быстрой съемки и анализа картины разрушения на сохраненных световодах позволили перейти с численному моделированию. Экспериментальные данные для горения и детонации приведены на Рис.1

Движение лазерной плазмы и эволюция разрушений вдоль световода приведены на фото (рис.2). Этот же участок после окончания режима детонации приведен на фото (рис.3). Как видно из Рис.2 потеря сплошности среды (образование трещин) происходит вокруг зоны плазмы. Это же показывают и проделанные термодинамические оценки, что давление в зоне плазмы превышает откольную прочность среды.

Впервые детально была изучена динамика разрушения световодов. Эти исследования проведены с помощью быстрой съемки с высоким пространственным разрешением и с помощью сканирующей электронной микроскопии сохраненных образцов.

Определен диапазон изменения термодинамических переменных и разработана и

верифицирована модель уравнения состояния плавленого кварца для этого диапазона.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности» «Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва» (код программы I.31П).

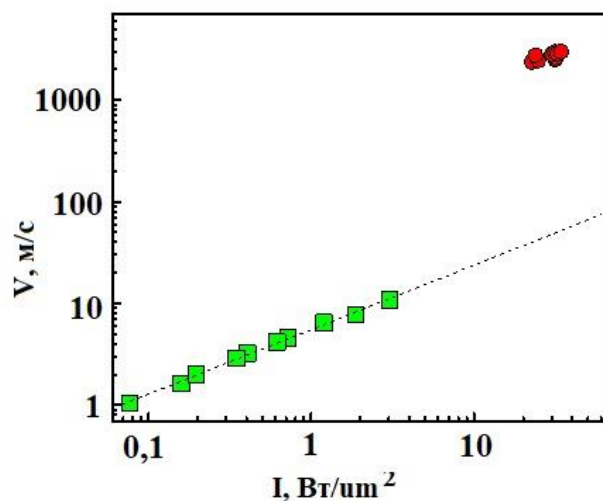


Рис.1 Зависимость скорости распространения разрушения от интенсивности лазерного излучения. Пунктирная линия – аппроксимация ($V=5.6 \cdot I^{0.635}$). [V , м/с], [I , Вт/см²], квадраты – горение, кружки – детонация.

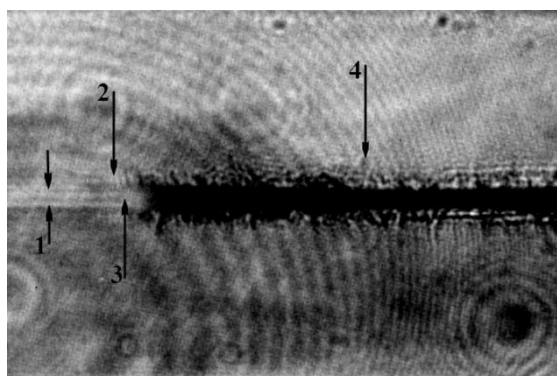


Рис.2 Распространение волны разрушения в режиме детонации. 1 — граница сердцевинки с оболочкой, 2 — первая радиальная трещина, 3 — фронт плазмы, 4 — начало откалывания сердцевинки. Масштаб: высота кадра 125 мкм. Время экспозиции 2 нс. Лазерное излучение идет слева.

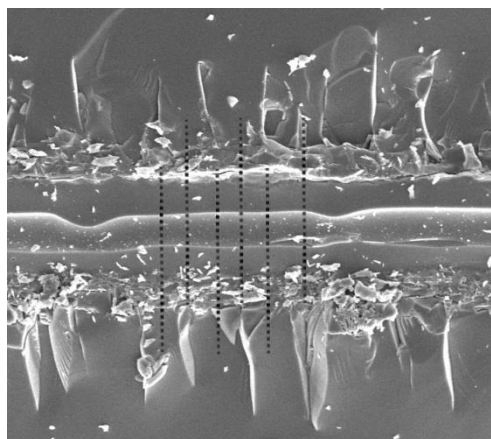


Рис.3 Фотография сохраненного световода. Участок детонации. Пунктирными линиями отмечено положение аксиальных плоскостей, в которых лежат радиальные трещины. Волна разрушения двигалась справа налево.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. M. Dianov, V. E. Fortov, I. A. Bufetov, V. P. Efremov, A. A. Frolov, M. Y. Schelev and V. I. Lozovoi // J. Exp. Theo. Phys. Lett., 83, 2, pp. 75-78 (2006)
- [2] V.P. Efremov, A.A. Frolov, E.M. Dianov*, I.A. Bufetov*, V.E. Fortov // Archives of Metallurgy and Materials The Journal of Institute of Metallurgy and Materials Science and Committee on Metallurgy of Polish Academy of Sciences, Volume 59, Issue: 4/2014
- [3] R. Kashyap and K. J. Blow // Post deadline paper PD7, 8th National Quantum Electronics Conf., QE8, St. Andrews, Scotland, UK, (21–25 September 1987).
- [4] В. И. Горбаченко, А. Ю. Довженко, академик А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, академик В. Е. Фортов, О. Е. Ячменева // Доклады академии наук, 2010, Т. 433, № 5, с. 618-621.
- [5] Ефремов В.П., Фролов А.И., Фортов В.Е. // В сборнике: Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2017 Сборник научных трудов III Международной конференции. 2017. С. 195.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВНЕШНЕМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В.П. Ефремов, М.Ф. Иванов, [А.Д. Киверин](#)

Объединенный институт высоких температур 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2
alexeykiverin@gmail.com

Диоксид кремния и его сплавы широко применяется при создании оптических элементов установок термоядерного синтеза и мощных волоконно-оптических лазеров. Диоксид кремния в виде плавленого кварца способен пропускать излучение высокой интенсивности, что определяет его востребованность в качестве материала для изготовления световодов. Повреждения оптической проводимости в таких системах может приводить к появлению тепловых и ударных волн [1-3].

Прозрачная среда плавленого кварца практически не поглощает излучение, и нагрева среды не происходит. При нарушении прозрачности происходит среды, например при наличии примесей, энергия излучения начинает поглощаться в объеме непрозрачного участка среды, что ведет к локальному ее нагреву. При нагреве кварц теряет прозрачность, и в среде формируется фронт поглощения, распространяющийся навстречу излучению со скоростью волны теплопроводности. Таким образом, реализуется горение плавленого кварца под действием внешнего источника энергии. Распространение повреждения кварца часто называют оптическим пробоем. Плазма пробоя создаёт область повышенной концентрации свободных электронов, интенсивно поглощающих лазерное излучение. В результате этого формируется зона поглощения лазерного излучения, движущаяся навстречу лазерному излучению. Поглощаемая материалом энергия излучения обеспечивает резкий скачок температуры и давления в зоне поглощения, что впоследствии приводит к разрушению материала световода. При этом наряду с теплопроводностью материала определяющим фактором в процессе распространения волны горения начинают принимать существенную роль гидродинамические процессы, развивающиеся в окрестности зоны поглощения.

Несмотря на то, что вкладываемая в результате пробоя энергия мала и во многих экспериментах [1] не превышает 0.25 – 0.6мДж, фокусировка энергозложения в сердцевину световода диаметром 7–9,5 мкм приводит к высоким интенсивностям поглощаемого излучения, достигающим 4 ГВт/см². Такая концентрация энергии на микромасштабах определяет физику развития рассматриваемых процессов и механизмы перехода к разным режимам распространения волны разрушения. При интенсивностях излучения порядка нескольких МВт/см² и непрерывном действии лазера основным механизмом, определяющим скорость движения фронта, является теплопроводность в слабо ионизованном кварцевом стекле. При этом фронт поглощения движется по световоду со скоростью нескольких метров в секунду [1,2]. При интенсивностях излучения порядка нескольких ГВт/см² распространение волны пробоя сопровождается ростом давления в зоне энергопоглощения, который может достигать десяти ГПа. Естественно, что при возникновении в среде таких высоких давлений первостепенным фактором, определяющим перенос вкладываемой энергии должен стать гидродинамический фактор. Действительно, в этом случае эксперименты показывают, что в материале световода наблюдается распространение волны разрушения со скоростью много большей скорости теплопроводности. В то же время эта скорость меньше скорости звука в холодном кварцевом стекле [1].

Настоящая работа посвящена анализу возможных гидродинамических процессов, развивающихся в окрестности зоны пробоя. Исследование выполнено методами численного моделирования. Расчеты проводились на основе классической гидродинамической модели с полуэмпирическим уравнением состояния с учетом фазового перехода и известных экспериментальных данных по ударному сжатию кварца и расчетных данных по его

теплоемкости и критической точке. В целом было использовано уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена с упругой частью в виде Мурнагана-Берча. Так же в расчетах учитывалась теплопроводность кварца в холодной области и в плазме, и моделировалось поглощение энергии в области высоких температур ($T > 1000\text{K}$). В работе проводились расчеты в двух постановках, различающихся протяженностью области первичного нагрева, инициирующего горение. В обоих рассмотренных случаях моделировалось поглощение в среде импульса энергии лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1.064\text{ мкм}$ длительностью 20 нс. Интенсивность лазерного излучения достигала 4.0 ГВт/см^2 и изменялась за время импульса по синусоидальному закону. Выбранная интенсивность соответствует фокусировке лазерного излучения с энергией импульса $Q = 0.25\text{ мДж}$ на сердцевину световода диаметром 7 мкм . Считалось, что потеря прозрачности (пробой) в диэлектрике наступал когда интенсивность излучения в импульсе достигало 2.0 ГВт/см^2 (на момент 40нс от начала импульса выбранной формы), что согласуется с оценкой [1]. Это условие и определяло начальные условия (первичный пробой – зона первоначального нагрева). Вариант с протяженной областью первичного пробоя проводился для определения характеристик фронта поглощения в условиях течения среды за отходящей из области первичного пробоя ударной волной. Вариант с малой протяженностью области первичного пробоя моделировал более реальную ситуацию, когда из области первичного пробоя выходила, отразившаяся от его эпицентра волна разрежения, и дальнейшее развитие процесса происходило на фоне течения среды с учетом воздействия этой волны разрежения. Рассмотрим развитие гидродинамических процессов в области поглощения лазерного излучения. Область повреждённого кварца (область первичного пробоя) задавали во всех проведённых расчётах как зону с плотностью равной нормальной, но различной температурой. Таким образом, в начальный момент времени в среде на левой и правой (направленной навстречу излучению) границах нагретой области формируются контактные разрывы, при этом на стороне, обращённой к лазеру, продолжается поглощение лазерного импульса. В течение 5 нс после начала процесса в среде за счёт распада разрыва формируются явно выраженные ударные волны, расходящиеся в обе стороны от области пробоя. Ведущая ударная волна движется со сверхзвуковой скоростью и опережает фронт поглощения, который движется со скоростью тепловой волны. Температура за ударной волной изменяется относительно слабо и не достигает температуры плавления кварца. Таким образом, в среде формируется устойчивая пространственная структура, состоящая из ведущей ударной волны, слабо нагретого кварцевого стекла, как мы считаем, остающегося прозрачным для лазерного излучения и зоной поглощения излучения, продвигающейся с меньшей скоростью за ударной волной и характеризующейся резким скачком температуры. Такая структура сохраняется до тех пор пока зону поглощения излучения не достигнет волна разгрузки, пришедшая с тыльной стороны области пробоя. При этом скорость волны поглощения в лабораторной системе координат складывается из скорости течения среды за ударной волной и скорости теплопроводности и даже в случае достаточно высокой температуры пробоя (10 кК) не превышает значения 290 м/с . Характерные профили, иллюстрирующие установившийся процесс показаны на рис. 1.

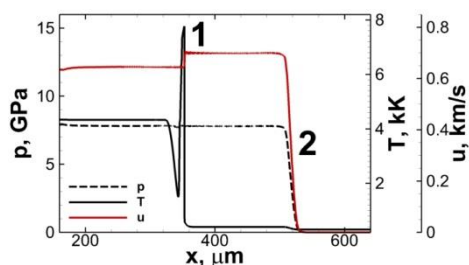


Рис. 1. Профили давления (щтриховая), температуры (черная) и массовой скорости (красная), иллюстрирующие распространение волны поглощения (1) за отошедшей из области первичного пробоя ударной волной (2). Лазерное излучение падает справа налево.

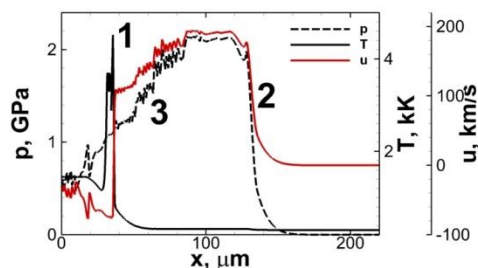


Рис. 2. Профили давления (щтриховая), температуры (черная) и массовой скорости (красная), иллюстрирующие выход волны разрежения (3) из области первичного пробоя вперед волны поглощения (1) в холодную среду в области за отошедшей ударной волной (2). Лазерное излучение падает справа налево.

В случае области первичного пробоя конечной протяженности принципиальную роль в развитии процесса начинает играть волна разрежения, выходящая со стороны горячей плазмы на поверхность раздела между горячим и холодным веществом (в принятой постановке задачи этот фронт совпадает с фронтом поглощения). Несмотря на то, что принятая в настоящей работе постановка задачи не рассматривает деталей процесса, связанных с отколом кварца в области взаимодействия волны разрежения и фронта фазового превращения, а так же с поглощением в холодной среде на дефектах, возникающих при распространении волны разрежения и следующей за ней волны деформации, полученные данные о развитии гидродинамических процессов в плавленном кварце позволяют сформулировать следующий принципиальный сценарий, описывающий экспериментальные наблюдения. При локализованном пробое среды вслед за отошедшей из области пробоя ударной волной на границу области пробоя со стороны плазмы выходит волна разрежения. Ее взаимодействие с твердым веществом на границе раздела инициирует деформацию и разрушение структуры среды. Скорость распространения фронта разрушения на начальной стадии может быть оценено по величине скорости волны разрежения, входящей в холодное вещество. Далее следует ожидать, с одной стороны, снижения скорости за счет естественного затухания волнового процесса, а, с другой стороны, эффект стабилизации скорости, связанный с тем, что излучение поглощается на генерируемых волной разрежения дефектах, тем самым поддерживая энергетически интенсивность волнового процесса. Таким образом, на протяжении периода энергетического импульса в среде можно наблюдать инициирование и распространение волны разрушения со скоростью, по порядку величины равную поперечной скорости звука, что соответствует наблюдаемому в экспериментах процессу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №17-08-00574)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V.P. Efremov, M.F. Ivanov, A.D. Kiverin, I.S. Yakovenko, J. Phys.: Conf. Ser 774 (2016) 012119.
- [2] E.M. Dianov, V.E. Fortov, I.A. Bufetov, V.P. Efremov, A.A. Frolov, M.Y. Schelev, V.I. Lozovoi, J. Exp. Theo. Phys. Lett. 83, 2 (2006) 75-78.
- [3] V.P. Efremov, A.A. Frolov, E.M. Dianov, I.A. Bufetov, V.E. Fortov, Arch. Metallurgy Mat. 59, 4 (2014).

ТЕПЛОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО И МИКРОАЛМАЗОВ

Е.И. Закатилова, В.П. Ефремов

Объединенный институт высоких температур РАН
ei.zakatilova@mail.ru

Полученные взрывным способом детонационные алмазы демонстрируют разброс физических свойств. Данное обстоятельство связано с неоднородным строением наночастиц алмаза. Они состоят из алмазного ядра и примесной оболочки, содержащей неалмазный углерод а на поверхности имеются радикальные группы C – H, C – N, C – O [1]. Таким образом, на сегодняшний день на рынке имеется значительное количество полученного наноалмазного порошка с различными свойствами, зависящими от многих факторов (среда подрыва, процентное соотношение взрывчатых веществ в смеси и т.д.). Анализ литературы также показывает противоречивость свойств в зависимости от используемого метода. Так, в литературе температура начала графитизации наноалмаза лежит в широком диапазоне температур от 670 до 980°C [2,3]. Эти обстоятельства определяют необходимость определения или создания совокупности тестов для аттестации получаемых детонационных алмазов.

Предварительный литературный анализ показал, что границей тепловой стабильности наноалмазов является твердотельный фазовый переход алмазной sp^3 фазы в графитоподобную sp^2 фазу. Для определения параметров перехода была проделана тепловая обработка детонационных алмазов на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 409 PC. На этом же приборе проделаны теплофизические измерения. Образцы подвергались нагреву в диапазоне температур от комнатной до 1500°C со скоростями 2 и 10°C/мин в атмосфере аргона. После обработки сохраненные образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии.

В результате проделанной работы, обнаружено влияние не только температуры на состояние порошков, но и влияние скорости тепловой обработки.

По данным рентгеноструктурного анализа содержание алмазной фазы в сохраненном после тепловой обработки образце уменьшается [4,5]. Однако новой кристаллической фазы не образуется. Это объясняется изменением в поверхностном слое частиц и освобождением одиночных наноалмазов и уносом их с продуктами разложения поверхности. Также было обнаружено, что частицы наноалмаза присутствовали в образце даже после обработки до 1500°C (Рис. 1, линия 4). Таким образом, обнаружена высокая тепловая стойкость наноалмаза. После обработки образцов до 1500°C была обнаружена новая углеродная фаза – рентгеноаморфная графитоподобная фаза (Рис. 1, линия 3 и 4). Этому свидетельствует гало на рентгеновской линии в диапазоне брэгговских углов $2\theta=20-32^\circ$ (Рис. 1, линия 4). Эта фаза состоит из графитовых плоскостей, атомы в которой находятся в sp^2 - гибридизации, но расстояние между соседними плоскостями больше, чем в графите. После тепловой обработки порошка детонационного микроалмаза со скоростью 10°C/мин до 1500°C рентгеноструктурный анализ не выявил изменение фазового состава в образце (Рис. 1, линии 1 и 2).

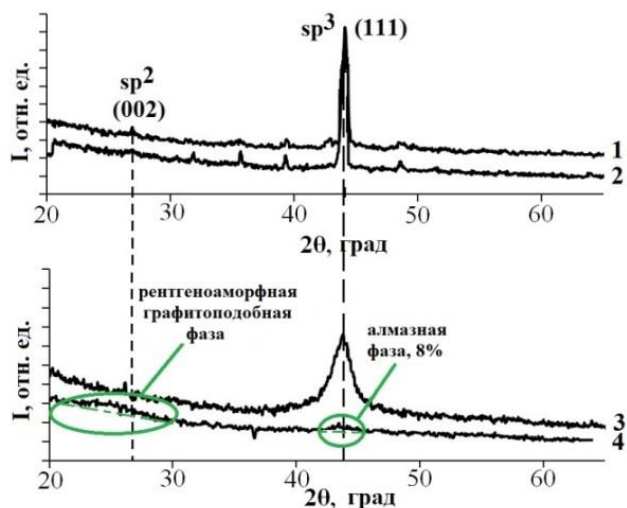


Рис. 1. Рентгеновский спектр порошков: 1 – исходный детонационный микроалмаз; 2 – микроалмаз после тепловой обработки до 1500°C со скоростью 10°C/мин; 3 – исходный детонационный наноалмаз; 4 – наноалмаз после тепловой обработки до 1500°C со скоростью 10°C/мин.

Тепловая обработка микроалмаза до 1500°C со скоростью 10°C/мин не привела к изменению параметров частиц порошка (Рис. 2а). Обработка со скоростью 2°C/мин привела к фрагментации частиц на более мелкие. Т.к. частицы микроалмаза при высоких температурах в течение длительного времени, увеличивается время взаимодействия частиц друг с другом, что приводит к их разрушению. Обнаружено влияние скорости тепловой обработки на параметры частиц порошка детонационного наноалмаза [5]. Частицами порошка мы называем конгломераты, состоящие из отдельных алмазных наночастиц. Выявлено, что при обработке со скоростью 10°C/мин происходит увеличение размера частиц порошка от 6-10 нм до 30-40 нм (Рис. 3а и б). При обработке со скоростью 2°C/мин в образцах обнаружено образование плоскостных структур и уменьшение размера частиц до 3-4 нм (Рис. 3в).

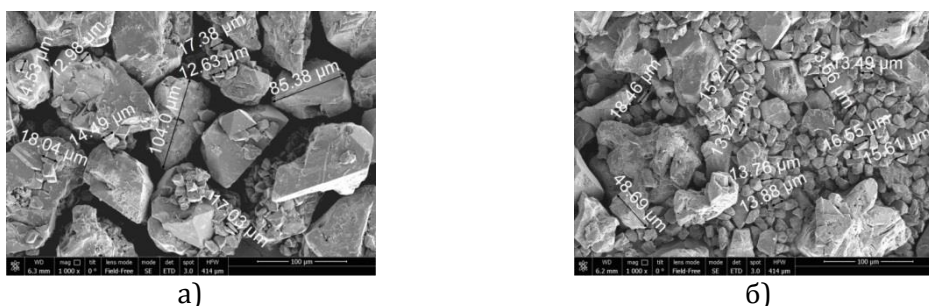


Рис. 2. Микроструктура детонационного микроалмазного порошка после тепловой обработки до температуры 1500°C: а) со скоростью нагрева 10°C/мин; б) со скоростью нагрева 2°C/мин.

Полученные результаты термической стойкости наноалмаза позволили рекомендовать температуру для изготовления заготовки (мишени) из смеси хром+наноалмаз, которая в дальнейшем используется как источник материала для покрытия стальных деталей (рис. 4). Напыление произведено в АО Петровский НЦ «ФУГАС». Подобная обработка деталей привела к упрочнению поверхности и увеличению срока работоспособности. После исследования покрытия было обнаружено присутствие наноалмаза в веществе. Изготовление смеси хром+наноалмаз при температуре 680°C не приводит к уничтожению наноалмаза. При ударном воздействии смеси на покрываемую стальную поверхность давление поднимается выше предела текучести хрома, что приводит к пластической деформации частиц микронного размера. При этом наноалмазы не разрушаются. Таким образом, в условиях ионно-плазменного напыления наночастицы порошка не претерпевают структурных и фазовых изменений, что и показали наши исследования.

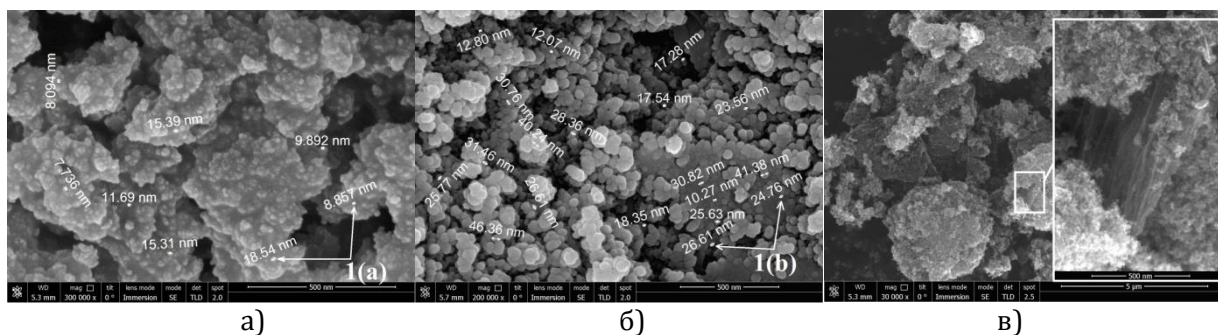


Рис. 3. Микроструктура нанодIAMAZHного порошка:
 а) до тепловой обработки; б) после тепловой обработки до 1500°C со скоростью 10°C/мин;
 в) после тепловой обработки до 1500°C со скоростью 2°C/мин



Рис. 4. Макет штока и образцы-свидетели с защитным покрытием, имеющим в своем составе детонационные нанодIAMAZHы. Напыление произведено в АО Петровский НЦ «ФУГАС».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кощев А.П. // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С. 88 – 96.
- [2] Xu NS, Chen J, Deng SZ. // Diamond and Related Materials. 2002. 11. Pp. 249–56.
- [3] V. A. Popov, A. V. Egorov, S. V. Savilov, and al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V. 7. № 6. Pp. 1034 – 1043.
- [4] Ефремов В.П., Закатилова Е.И., Маклашова И.В., Шевченко Н.В. // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №2. С. 48–53.
- [5] Efremov V.P., Zakatilova E.I // Journal of Physics: Conference Series. 2016. № 774. P. 012014.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ Si_3N_4 И КОМПОЗИЦИИ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ МЕТОДОМ СВС.

В.В. Загоржевский, В.Э. Лорян

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
zakvl@ism.ac.ru

Порошок нитрида кремния нашел широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики работающей в экстремальных условиях высоких температур и давлений. Одним из направлений повышения высокотемпературной прочности керамики на основе нитрида кремния, является использование композиционных порошков (КП) на основе нитрида кремния. Керамика, полученная горячим прессованием композиционных порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$, полученных методом ПХС и СВС, имеет высокие прочностные свойства до температуры 1400°C [1,2].

Из литературных данных известно, что на фазовую стабильность $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ сильное влияние оказывает примесь кислорода. Установлено, если содержание примеси кислорода в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ менее 0,1% масс, то $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ обладает такой же термодинамической стабильностью, как и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, при этом $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ не претерпевает фазового перехода при температуре более 2150°C [3]. Следовательно, если примесь кислорода является дестабилизирующим фактором для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ то логично предположить, что используя чистые по кислороду компоненты шихты, можно расширить температурный диапазон синтеза нитрида кремния сохранив при этом высокое содержание альфа-фазы. Поскольку примесь кислорода оказывает большое влияние на фазовую стабильность нитрида кремния [4], дальнейшим направлением по повышению высокотемпературных прочностных характеристик керамики из нитрида кремния является использование порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с низким содержанием примеси кислорода.

Изучено влияние примеси кислорода на формирование фазового состава нитрида кремния. Установлено, что зависимость содержания альфа фазы от температуры синтеза в порошках нитрида кремния определяется характерными для СВС процессами протекания реакции синтеза и наличием примеси кислорода. Экспериментально установлено, что фазовый, $\alpha \rightarrow \beta$ переход при СВС нитрида кремния из компонентов шихты с высоким содержанием примеси кислорода происходит через стадию образования и разложения оксинитрида кремния. При уменьшении примеси кислорода в нитриде кремния, температура фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода возрастает и стремится к температуре диссоциации. Полученные результаты подтверждают существующую в настоящее время теорию о влиянии примеси кислорода на температуру диссоциации и фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в нитриде кремния.

Анализ экспериментальных результатов при синтезе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ показал, что содержание альфа фазы зависит не только от температуры синтеза, но и в значительной мере от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты. Установлено, что добавка 5-6% масс. MgO в состав реакционной шихты, незначительно влияет на фазовый состав продуктов синтеза, при содержании примеси кислорода менее 1% масс. Роль оксида магния, как катализатора фазового альфа-бета перехода возрастает при увеличении концентрации примеси кислорода до 2,5% масс. и более. Таким образом, при синтезе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ методом СВС на фазовый состав продуктов синтеза в основном влияет не оксид магния, а примесь кислорода в исходных компонентах шихты.

Использование компонентов шихты, содержащих менее 1 % примеси кислорода, позволило синтезировать композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ с содержанием альфа фазы до 95% масс. при

температурах 1600-1700°C. Малое время пребывания при температуре фазового перехода (более 1450°C) и низкое содержание примеси кислорода в компонентах шихты позволяют осуществить синтез нитрида кремния и композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ с высоким содержанием α фазы в широком диапазоне температур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И.И. Ткачева Горячепрессованная керамика из ультрадисперсных композиционных порошков. Огнеупоры. 1994. No. 2. 13–20.
- [2] Л.А. Чевыкалова, И.Ю. Келина, И.Л. Михальчик, Л.А. Плясункова, А.В. Аракчеев, В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС. Новые огнеупоры. 2014. №10. 31–36.
- [3] H. Suematsu, T.E. Mitchel, O. Fukunaga, and all. The α - β Transformation in Silicon Nitride Single Crystals. J. Am. Ceram. Soc. 1997. V.80. №3. 615–620.
- [4] Jian-jie Liang, L. Topor, and A. Navrotsky. Silicon Nitride: Enthalpy of formation of the α - and β -polymorphs and the effect of C and O impurities. J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 5. 1959–1968.

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ

С.А. Зелепугин^{1,2}, О.В. Иванова¹, А.С. Зелепугин^{1,2}

¹Томский научный центр СО РАН, пр. Академический 10/3, 634021, Томск

²Томский государственный университет, пр. Ленина 36, 634050, Томск

szel@yandex.ru

Получение новых перспективных материалов и их использование все чаще связано с экстремальными условиями: быстротекущими процессами, высокими давлениями и температурами. Широко применяемые в настоящее время взрывные технологии наибольшее развитие получили применительно к металлообработке при формовании, сварке, резке, упрочнении, уплотнении. Многие из этих технологий уже внедрены в производство, в то время как использование взрывного нагружения для получения новых материалов еще не достаточно исследовано и к настоящему времени еще не достигло уровня технологии из-за недостатка экспериментальных данных, а также математических моделей многокомпонентных сред, которые могли бы принимать во внимание сопряженное действие механических и физико-химических процессов, учитывая их совокупное влияние, позволяя вместе с тем оценить роль каждого фактора.

В работе на основе математической модели многокомпонентной среды, разработанной для прогнозирования поведения реагирующих смесей, с учетом свойств каждого компонента смеси и его вклада в процесс, исследованы процессы твердофазного синтеза в смесях алюминий-сера, алюминий-сера-графит и алюминий-фторопласт, помещенные в цилиндрические ампулы, в условиях взрывного нагружения [1].

В результате численных исследований установлено, что при отражении проходящей ударной волны от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия в нижней части ампулы наблюдается резкое повышение давления, что сопровождается ростом скорости химических превращений. Высокая скорость тепловыделения в ходе химической реакции в нижней части ампулы приводит к образованию газовой фазы, что ведет к дальнейшему росту давления, а также может являться причиной разрушения ампул [2].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O. Ivanova, S. Zelepugin, A. Yunoshev, V. Silvestrov / *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(1). 303.
- [2] S. Zelepugin, O. Ivanova, A. Yunoshev, A. Zelepugin / *Letters on materials*, 2015, 5(4), 468.

СВС ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

М.Х. Зиатдинов

ФГБУН ВПО Национальный исследовательский Томский государственный университет
ziatdinovm@mail.ru

Представлены результаты исследований по разработке специализированной промышленной СВС технологии композиционных ферросплавов для сталеплавильного и доменного производств. Принципиальная задача по созданию многотоннажного производства для металлургии решена путем разработки нового подхода к практической реализации СВС метода - металлургического СВС процесса. Металлургический вариант СВС процесса основан на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов.

В современной металлургии широко используют материалы, содержащие бескислородные соединения. Это ферросплавы, огнеупоры, антиоксиданты и т.д. Нитриды являются основным компонентом лигатур с азотом, бориды – с бором, силициды – с кремнием и т.д. В отличие от природных оксидных материалов все такие соединения синтетические. Для их получения применяют печную технологию, достоинством которой является ее универсальность. Альтернативой печному синтезу является технология СВС. СВС технологии разработаны для многих отраслей промышленности. Однако до последнего времени они оставались невостребованными в металлургии. Ответом на запрос отрасли и примером успешного действительно промышленного освоения СВС технологии стало создание «металлургического СВС процесса», под которым понимается такой вариант синтеза горением, продукты которого предназначены для применения в основных металлургических процессах – сталеплавильном и доменном. В «металлургическом СВС процессе» в качестве основного сырья используют различную продукцию самой же металлургии, а именно, всевозможные сплавы и лигатуры, преимущественно на основе железа. Замена сырья более известного химикам (порошки чистых металлов и неметаллов) сырьем металлургическим более дешевым и доступным металлургам (ферросплавы) позволила перейти от фактически пробирочного по масштабам отрасли уровня выпуска традиционных СВС материалов к многотоннажному СВС производству. Новый СВС процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций (Табл. 1).

Табл. 1. Экзотермические реакции

Традиционные СВС реакции	Металлотермические реакции	Металлургические СВС реакции
$Ti + B \rightarrow TiB_2$ $Zr + N_2 \rightarrow ZrN$ $Mo + S \rightarrow MoS_2$ $Ni + Al \rightarrow NiAl$ $Ta + C \rightarrow TaC$	$Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$ $B_2O_3 + Mg \rightarrow B + MgO$ $Cr_2O_3 + Ca \rightarrow Cr + CaO$ $V_2O_5 + Al \rightarrow V + Al_2O_3$ $MoO_3 + Si \rightarrow Mo + SiO_2$	$FeB + Ti \rightarrow TiB_2 + Fe$ $FeV + N_2 \rightarrow VN + Fe$ $FeTi + C \rightarrow TiC + Fe$ $FeSi_2 + N_2 \rightarrow Si_3N_4 + Fe$ $FeB + N_2 \rightarrow BN + Fe$
$Ta + C + N_2 \rightarrow TaCN$ $Ti + Ni + C \rightarrow TiC + NiTi$ $Zr + Nb + C + N_2 \rightarrow ZrNbCN$ $SiC + Ti \rightarrow Ti_5Si_3 + TiC$	$MoO_3 + Si \rightarrow MoSi_2 + SiO_2$ $B_2O_3 + TiO_2 + Mg \rightarrow TiB_2 + MgO$ $Cr_2O_3 + Al + C \rightarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3$ $V_2O_5 + Al + N_2 \rightarrow VN + V_2N + Al_2O_3$	$FeB + FeTi \rightarrow TiB_2 + Fe$ $FeSi_2 + FeTi \rightarrow Ti_5Si_3 + Fe$ $NiB + Ti \rightarrow TiB_2 + NiTi$ $FeTi + B_4C \rightarrow TiB_2 + TiC + Fe$ $NiB + Ti \rightarrow TiB_2 + Ni$ $CrN + Ti \rightarrow TiN + Cr$ $CaC_2 + Ti \rightarrow TiC + Ca$

Достоинством технологии азотирования стали лигатурами является ее универсальность. Их можно использовать при выплавке стали на всех типах сталеплавильных агрегатов на металлургических заводах с различной степенью технологической оснащенности. Посредством азотсодержащих сплавов можно производить весь спектр сталей. Металлические лигатуры экологически безопасны. Поэтому в настоящее время легирование

азотом с их помощью остается основным технологическим приемом при азотировании стали. Азотированию подвергают сплавы Mn, Cr, V и Si. Для промышленного использования были разработаны два типа СВС-нитрида феррованадия: плавный и спеченный. Плавный сплав был использован при выплавке высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей стали. Степень усвоения азота составила 86–98%, ванадия – более 95%.

При выплавке нержавеющей и других марок хромистых сталей применяют азотированный феррохром. При производстве Cr-Ni суперсплавов используют азотированный Cr. Для промышленного использования в сталеплавильном производстве разработаны 4 марки лигатур: спеченный и плавный нитрид хрома, спеченный и плавный нитрид феррохрома. Новые лигатуры прошли успешные испытания на ряде предприятий России и за рубежом при производстве различных марок сталей. Были выплавлены стали марок 12X18AG18, 35X2AF, 55X21G9AN4, 110G13XFAL и др., а также хромоникелевый сплав с ~0,5% N. Металл выплавлялся в электропечах с использованием различных марок нитридов хрома и феррохрома, содержащих от 9,0 до 19,5% N. Степень усвоения азота составила свыше 90%.

Металлургический вариант СВС метода позволяет синтезировать материал на основе Si_3N_4 , с использованием в качестве сырья ферросилиция. Основу такого материала составляет термостабильный β – Si_3N_4 . Такая форма нитрида наиболее эффективна для применения в неформованных огнеупорных массах и в качестве компонента легирующих материалов. Реализован синтез горением в системе (Fe-Si) – N_2 с использованием практически всех наиболее распространенных марок ферросилиция. Для практического применения оптимальным является использование сплавов ФС75 и ФС90 для производства продукции для огнеупоров, а для легирования стали – наиболее чистые по примесям марки сплава ФС65 и ФС75.

Некоторые аспекты безгазового металлургического СВС-процесса рассмотрены на примере горения смесей (Fe-V) + Ti. Продукты их синтеза представляют собой композиции на основе боридов титана и предназначены для микролегирования стали. Для промышленного производства в качестве источника бора использован стандартный ферробор с максимальным его содержанием. Горением таких смесей возможно получение сплава с 6–14% В и 30–60% Ti.

Управление процессом горения при синтезе возможно путем выбора состава исходной шихты; соотношения ингредиентов; дисперсности порошка исходных материалов; пористости шихты; давления азота и/или инертного газа; начальной температура. Результаты лабораторных исследований были использованы для создания промышленной СВС технологии производства материалов основе бескислородных соединений для металлургии. Технологический процесс включает стадии подготовки экзотермической шихты, синтеза горением композиционных сплавов и переработки продуктов синтеза. Синтез горением осуществляют в промышленных реакторах вертикального типа с рабочим объемом 0,15 м³ (Рис. 1).

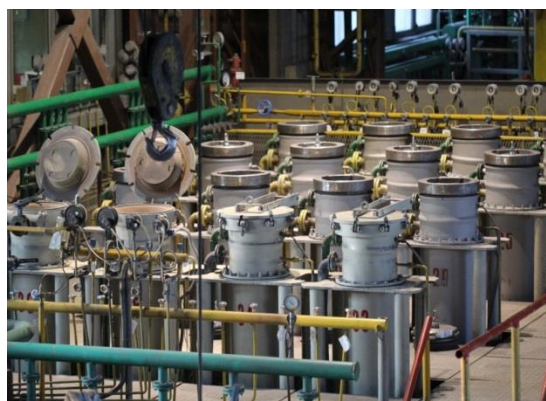


Рис.1. Промышленные СВС реактора

Цех НТПФ ЭТАЛОН по производству СВС материалов для металлургии включает участки по дроблению и тонкому помолу, сушке и загрузке тиглей, синтезу, диспетчерской и центральным пультом управления, лаборатории входного контроля сырья и анализа продукции, склада исходных материалов и готовых продуктов. На участке синтеза расположены 40 реакторов СВС, общая площадь цеха составляет ~3000м². СВС цех имеет возможность производить до 10 тонн продукции в сутки. СВС технология в настоящее время полностью вытеснило вакуумтермическую технологию производства азотированных лигатур (Табл. 2).

Создана специализированная промышленная СВС технология получения материалов на основе бескислородных соединений для сталеплавильного и доменного производств. Решена принципиальная задача: впервые создано многотоннажное СВС производство для металлургии. Разработан новый подход к практической реализации СВС метода и показана возможность применения продуктов синтеза в металлургии путем вовлечения в исследование систем, содержащие ферросплавы. Металлургический вариант СВС процесса, основанный на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов, значительно расширяет возможности синтеза горением.

Табл. 2. Производство СВС материалов для металлургии

СВС композиция	Потребители	Область применения	Производство 2008-2016 гг.
Азотированный феррованадий/ нитрид феррованадия (ФЕРВАНИТ®/FERVANIT®)	ЕВРАЗ ЗСМК, ЕВРАЗ НТМК, ОАО ЧМК, ПАО МК «АЗОВСТАЛЬ»	Выплавка рельсовой и конструкционной стали ~500 тыс. т.	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный феррохром/ нитрид феррохрома (ХРОМАНИТ/CHROMANIT)	ОАО «Ижсталь», ОАО «Электросталь», ОАО «ММК, F.W.Winter Inc & Co»	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов ~20 тыс. т	Серийное производство ~200 т
Азотированный хром/ нитрид хрома (ХРОМАНИТ/CHROMANIT)	НПО САТУРН	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®/NITROFESIL® А	ОАО «ММК», Группа НЛМК	Выплавка трансформаторной стали, ~200 тыс. т/год	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®/NITROFESIL® AL, NITROFESIL®AT	ОАО «ММК», TRB refractories	Производство леточных и желобных масс, ~80 тыс. т/год	Серийное производство ~2500 тонн
Азотированные марганец, ферромарганец и силикомарганец	ОАО ЧМК, ОАО "ОЭМК,	Выплавка рельсовой и конструкционной стали	Серийное производство
Антиоксиданты	Группа Магнезит, ООО «Огнеупор»	Изготовление углеродистых огнеупоров	Опытно- промышленные партии
Ферросиликотитан, борид ферротитана,	ОАО «ММК»	Выплавка конструкционной и трубной стали	Опытно- промышленные партии

НАПЛАВКА МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Mo_2NiB_2 / αNi , MoFeB / αFe НА ОСНОВЫ ИЗ СПЛАВОВ Fe и Ti МЕТОДОМ ЦЕТРОБЕЖНОЙ СВС - МЕТАЛЛУРГИИ

Д.М. Икорников, В.Н. Санин, В.И. Юхвид

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
denis-ikornikov@yandex.ru

Одной из наиболее сложных проблем материаловедения является создание материалов, обладающих комплексом свойств – износостойкость в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения и повышенных температур, высокая прочность, коррозионная стойкость и т.д. [1-3].

Среди высокотвердых материалов бориды переходных металлов обладают набором многих востребованных свойств. Однако материалы на основе бинарных систем (Ti-B, Cr-B, W-B и т.д.) плохо поддаются спеканию, имеют высокую хрупкость, что ограничивает их для широкого использования.

Исследование таких материалов показали, что они обладают уникальной совокупностью свойств (высокая прочность, коррозионная стойкость и износостойкость в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения при высокой температуре). [4,5]

В данной работе экспериментальные исследования тройные фазовые диаграммы в системах Mo-Ni-B, Mo-Fe-B, W-Ni-B показали, что формируемые комплексные бориды (Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 , W_2NiB_2) могут находиться в термодинамическом равновесии с металлической матрицей на основе Ni или Fe, что дает возможность получать стабильные металлокерамические композиционные материалы. Все образцы были получены методом центробежной СВС-металлургии, основанный на высокоэкзотермичном взаимодействии (горении) СВС систем термитного типа.

Общая схема экспериментов представлена на Рис.1.

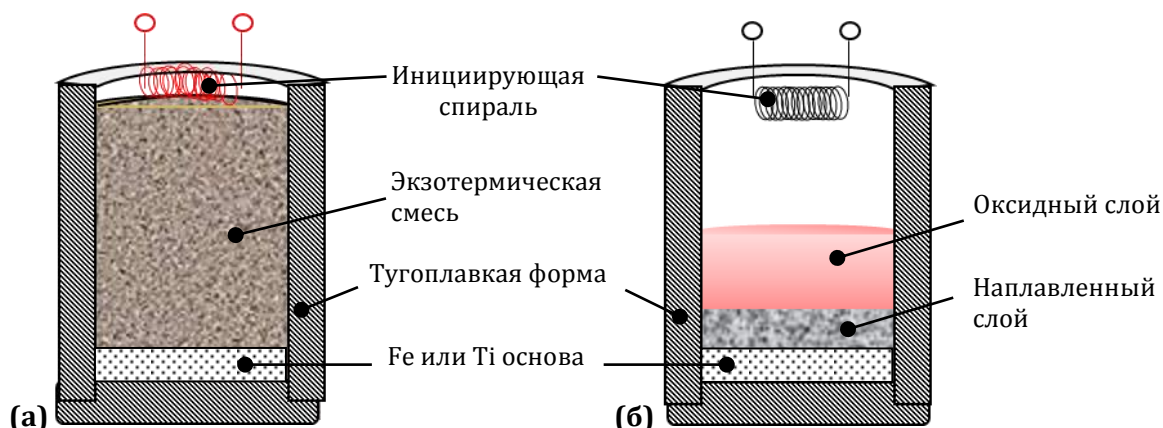
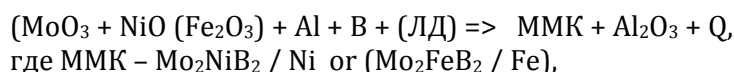


Рис.1. Схема нанесения СВС-наплавки.
(а) – образец перед синтезом, (б) – образец после синтеза.

Общую схему высокотемпературного химического взаимодействия для исследуемой системы можно представить как:



Использование данных СВС-систем термитного типа позволяет реализовать достаточно

высокие температуры (до 3600К), чтобы получить расплавленные продукты горения.

Эксперименты проводили при перегрузках от 10 до 300g реализуемых на центробежной СВС-установке радиального типа. Было исследовано влияние перегрузки, и масс сжигаемых смесей на формирование защитного слоя композиционного состава Mo_2NiB_2 / Ni и Mo_2FeB_2 / Fe.

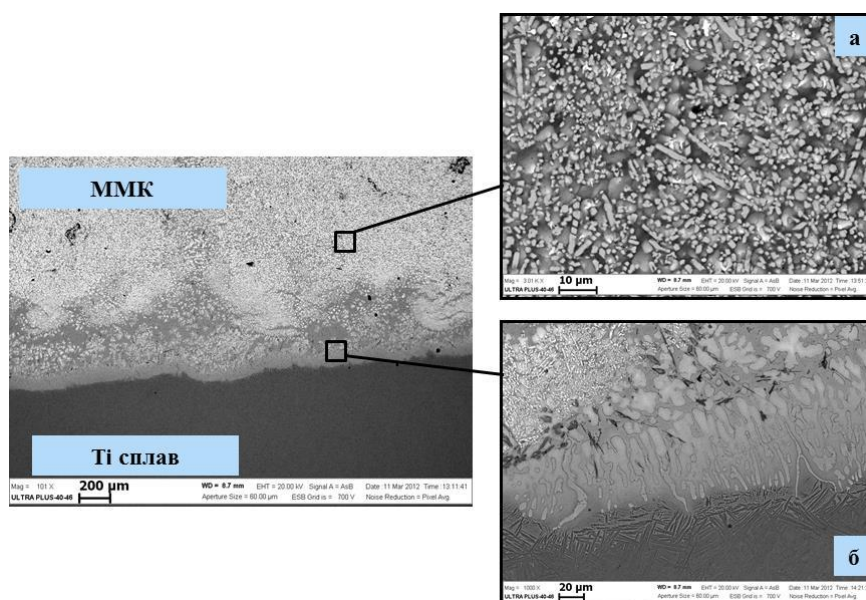


Рис.2. Микроструктура СВС-наплавки состава Mo_2NiB_2 на основу из Ті сплава
(а) – микроструктура наплавленного слоя, (б) – микроструктура переходной зоны.

Микроструктура полученных покрытий показала, что наплавленный слой имеет композитную структуру состоящую из матрицы на основе Ni или Fe в которой равномерно распределены частицы, состоящие из боридной фазы Mo_2NiB_2 или MoFeB . Во всех образцах наблюдалось формирование переходной зоны размером 200-300 мкм.

Проведенные исследования показали возможность получения, методом СВС-металлургии, литых покрытий на основе композиционного состава Mo_2NiB_2 / Ni и Mo_2FeB_2 / Fe. Учитывая энергоэффективность и одностадийность исследуемого метода получения защитных покрытий, которые могут быть использованы для создания новых функциональных покрытий, можно сделать вывод что с коммерческой точки зрения этот материал и метод его получения, весьма привлекателен.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. // Доклады АН СССР, 1972г, 204, №2, стр.366-369.
- [2] Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР. 1980г. Т. 255, №1. С.120-123.
- [3] Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах. - Изв. АН СССР, "Металлы", № 6, 1980, с. 61-64
- [4] V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, N. V. Sachkova, V. I. Yukhvid. Complex boride metal-matrix composites by SHS under high gravity. International Journal of SHS. July 2014, Volume 23, Issue 3, pp 151-160.
- [5] Санин В. Н., Икорников Д. М., Юхвид В. И., Левашов Е. А. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминиды никеля, высоколегированных бором. Журнал "Цветные металлы". 2014, №11. с. 83-89.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ В УСЛОВИЯХ СВС

О.К. Камынина, С.Г. Вадченко, А.С. Шукин, И.Д. Ковалев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

kuz@ism.ac.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – перспективный метод разработки и получения новых композиционных материалов, которые сочетают в себе свойства керамики и металлов [1]. Цель данной работы – изучение процессов формирования керамических соединений на титановой и танталовой подложке методом СВС. В результате проведенных экспериментов были определены основные стадии процесса высокотемпературного синтеза, ответственные за формирование многослойных керамических покрытий на основе титана с углеродом и титана с кремнием в условиях СВС.

Для изучения процессов соединения металлической подложки с керамикой образцы формировали из титановых и танталовых фольг и таблеток разного состава: Ti+0,5C; Ti+Si; 5Ti+3Si; Ti+0,65C. Исходные образцы представляли собой слоевую композицию с чередованием слоев Ti(Ta) – (Ti+xC) – (Ti+ySi) – Ti(Ta). Таблетки прессовались в форме параллелепипеда размером 30x12x5,5 мм. В качестве титановой подложки, использовалась титановая лента толщиной 180 мкм и 270 мкм. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона при атмосферном давлении. Образцы устанавливали на подложку, нагреваемую электрическим током до температуры 600–700°C, сжимали с давлением 350кПа, после чего инициировали реакцию горения вдоль слоев. В процессе синтеза во всех образцах происходило реакционное соединение титановых подложек, и таблеток различных составов (соединение металл – керамика) [2].

В экспериментах по соединению танталовых подложек с керамикой использовали танталовую ленту толщиной 100мкм. Таблетки прессовали из смесей Ti+0.65C и 5Ti+3Si. Выбор этих систем обусловлен более высокой температурой реакции. Образец также устанавливали на нагреваемую электрическим током подложку, и прижимали сверху нагреваемой пластиной. Таким образом, сверху и снизу осуществлялся нагрев образца до температуры 600-700°C. Давление механического сжатия слоев образцов составляло 350кПа. Температуру образцов измеряли W/Re термопарами. Максимальная температура горения наблюдалась при горении наиболее экзотермического состава Ti+0,65C (2380°C), и практически достигала значения адиабатической температуры реакции для этого состава, в то время как значение температуры реакции для состава 5Ti+3Si (2130°C) было ниже адиабатического. В результате, при прохождении волны горения по образцу образовался градиент температур до 1000°C. Таким образом были получены материалы, которые характеризовались прочным соединением танталовой фольги с Ti+0,65C и хорошим соединением двух таблеток. Верхняя фольга не присоединялась к таблетке с составом 5Ti+3Si, это объясняется достаточно низкой температурой в точке соединения (1600°C). После синтеза образцы расплющивались, что говорит о наличии большого количества расплава в процессе горения.

Продукты синтеза характеризовались SEM, EDS и XRD. Для оценки прочности соединений керамических материалов с металлическими подложками были проведены механические испытания образцов на трехточечный изгиб.

Синтезированные образцы представляли собой градиентные материалы, характеризующиеся различным составом и структурой. Действительно, в процессе синтеза во всех образцах произошло реакционное соединение металлических подложек, и таблеток различных составов. Исследования методом SEM и EDS показали наличие переходных зон

между слоями, что говорит о ведущей роли диффузионных процессов при соединении различных материалов в условиях СВС. Данные рентгенофазового анализа показали, что продукты в слоях образцов, за исключением переходных зон, однофазные и соответствуют составу исходных смесей. В результате проведенных экспериментов получены градиентные материалы, характеризующиеся градиентом состава и пористости. При этом использование титановой и танталовой фольг в качестве составляющего компонента образца позволило изучить процессы соединения титановой и танталовой подложек с керамическими системами и рассмотреть возможность формирования керамических покрытий.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что основным условием соединения керамических материалов с титановой и танталовыми подложками и формирования керамических покрытий является наличие жидкой фазы. Для формирования прочного керамического покрытия, необходимо, чтобы температура горения состава была близка к температуре плавления подложки. СВС позволяет варьировать реакционные составы для формирования многослойных керамических покрытий на титановых и танталовых подложках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04595-а. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev and D.V. Shtansky. Inter. Mater. Rev. 62 (2017) 203–239
- [2] O.K. Kamynina, S.G. Vadchenko, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev. Inter. Journal of SHS 25 (2016) 238–242.

МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОПРОЧНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.Д. Капустин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
kapustin-roman@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованиям физико-механических свойств и огнеупорности новых модификаций огнеупорных материалов с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель работы – на основании экспериментальных исследований определить свойства новых огнеупорных материалов и выявить наиболее перспективные из них для изготовления изделий, подвергаемых прямому воздействию сверхвысоких температур: факелов горелок, дефлекторов, балок и т.п.

Методика экспериментальных исследований предусматривала изготовление образцов из огнеупорных керамических материалов, их обжиг до $T=1600^{\circ}\text{C}$ с последующим исследованием их физико-механических характеристик и изменений структуры.

На первом этапе экспериментов исследовались корундовые материалы, в том числе с применением электроплавленного корунда и высокочистого Al_2O_3 . Также исследовались образцы на основе табулярного корунда, представляющего собой крупнокристаллические гранулы, обожженные при температуре 1950°C . Такой корунд носит название «табулярный» (пластинчатый), так как его кристаллы имеют пластинчатую форму и размер от 50 до 150 мкм. Кроме того, были изготовлены образцы на основе электроплавленного корунда с добавками микрофибры: базальтовой и углеродной.

После термообработки до температуры 1600°C линейная усадка всех образцов составила не менее 6%. Наибольшие изменения размеров до 9% зафиксированы на образце с добавкой углеродной микрофибры, что связано с её выгоранием при воздействии сверхвысоких температур.

На втором этапе экспериментов исследовались корундовые материалы с добавкой периклаза (MgO). Образцы подвергались термообработке до максимальной температуры 1600°C . Линейная термическая усадка всех корундово-периклазовых образцов составила не более 2%.

На третьем этапе исследований проведена оценка прочностных свойств различных составов, в том числе после термообработки при различных температурах. Также исследовались изменения структуры материалов при воздействии различных температур.

В результате экспериментальных исследований образцов было установлено:

- изделия из неформованных огнеупорных материалов на основе Al_2O_3 (электрокорунд) способны работать при температурах не менее 1600°C без оплавления и разрушения. При этом, в результате воздействия высоких температур и синтеза новых соединений значительно увеличиваются их прочностные свойства и износостойкость.
- линейная термическая усадка корундовых неформованных огнеупоров (независимо, используется табулярный, электроплавленный или сверхчистый корунд) при температуре до 1600°C составляет порядка 6-7%.
- введение углеродной микрофибры позволяет уменьшить массу и плотность корундовых огнеупоров, но одновременно происходит увеличение линейной термической усадки до 9%

при 1600°C вследствие выгорания фибры.

- введение периклаза в корундовые огнеупоры порядка 5-10% по массе позволяет снизить линейную термическую усадку при 1600°C до 2% и менее.

Результаты прочностных испытаний показали, что прочность корундовых и корундово-периклазовых огнеупоров после термообработки до 1600°C как правило возрастает на 35-50%. Кроме того, отмечено значительное увеличение износостойкости и стойкости к механической обработке.

Рентгеноструктурный анализ экспериментальных корундово-периклазовых образцов показал, что после нагрева до 1600°C, под воздействием высоких температур образуется тридимит и шпинель, вследствие чего увеличивается прочность и износостойкость, при этом образцы изменяют цвет с бело-голубого на оранжево-коричневый.

Поскольку разработанные огнеупорные материалы являются неформованными, применяются по заливной технологии, имеют высокую рабочую температуру и не требуют ни вибро-, ни прессового оборудования, то их применение высокоэффективно в таких проблемных элементах печей, как горелочные камни, дефлектора, балки и др.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ СИСТЕМ ПРИ ПРОТЕКАНИИ СВЧ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ.

А.И. Кирдяшкин^{1,2}, Р.М. Габбасов¹, В.Д. Китлер¹, В.Г. Саламатов¹

¹Томский научный центр СО РАН, 634055, Россия, Томск, пр. Академический 10/4.

²Дальневосточный федеральный университет, 690950, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8.

Введение

Успешность синтеза материалов в режиме СВЧ во многом зависит от применения эффективных методов управления горением. К последним относится приложение к реакционной смеси внешнего электрического поля (ВЭП), которое позволяет влиять на характеристики СВЧ посредством различных тепловых и нетепловых активирующих факторов. Тепловые факторы ВЭП обусловлены температурным ускорением реакций за счет джоулевых тепловыделений, а нетепловые – прямым действием поля на кинетику химических превращений и массопереноса компонентов смеси. Согласно данным теоретических и экспериментальных исследований [1-3], при высокой плотности джоулевых тепловыделений (100Вт/см³ и более) влияние ВЭП во многих случаях дает возможность значительно повысить скорость и температуру реакционной волны, расширить концентрационные пределы горения, модифицировать состав и структуру продуктов СВЧ. Нетепловые эффекты ВЭП, представляющие несомненный практический интерес с точки зрения энергоэффективности, к настоящему времени изучены недостаточно полно. В литературе имеются некоторые примеры интенсификации горения (до 50%) высокопористых смесей Ni-Al, Mo-W и др. в постоянном и импульсном ВЭП при пренебрежимо малых джоулевых тепловыделениях (менее 10Вт/см³) [4-5], однако механизм эффектов до конца неясен. В настоящей работе изучены возможности плазмохимической поддержки зажигания и горения порошковой смеси на примере системы Ni-Al (Ni – ПНК1Л5, Al – АСД4).

Предметы исследований

1. Зажигание цилиндрического брикета ($\phi=20$ мм, $H=10$ мм, $P=0,51$) смеси Ni+31,5мас.%Al плоской нагретой электроспиралью, размещенной над плоской поверхностью образца на расстоянии $h=3$ мм (He, 100Па). Относительно нагревателя к образцу прикладывался постоянный электрический потенциал $V=\pm 650$ В с реализацией тлеющего газового разряда.
2. Зажигание одного брикета другим (трансляция горения) через плоский зазор $h=2,5$ мм (He, 100Па). К зажигаемому брикету относительно другого прикладывался постоянный электрический потенциал $V=\pm(0\div 500)$ В.
3. Распространение волны горения в высокопористой смеси Ni+(14÷40)мас.%Al вдоль оси цилиндрической кварцевой оболочки ($\phi=10$ мм, $H=50$ мм, $P=0,63\div 0,65$). К концам образца прикладывалось знакопеременное ($f=5\div 200$ кГц) и однополярное импульсное ($t_i=5\div 1000$ нс, $f=1$ кГц) напряжение амплитудой $1\div 20$ кВ (Ar, 100кПа).

Результаты

1. Для различных параметров мощности спирали (P) приложение положительного потенциала к образцу снижает температуру (T_3) и время задержки воспламенения (t_3), а отрицательного – повышает (табл. 1). В случае $P=0$ положительный потенциал стимулирует зажигание смеси только за счет мощности тлеющего разряда (не более 14Вт);
2. При трансляции горения через зазор между брикетами ВЭП уменьшает T_3 и t_3 , при этом положительный потенциал зажигаемого образца дает больший эффект (табл. 2);
3. Под действием переменного и импульсного ВЭП скорость горения увеличивается до 120%. Эффект усиливается с ростом частоты, амплитуды напряжения, а также при переходе от отрицательной к положительной полярности и уменьшении длительности импульсов (отрицательная полярность – направление ВЭП совпадает с направлением горения).

Подогрев смеси за счет ВЭП в течение горения не более $\Delta T_0 = 20 \div 30^\circ$.

Табл. 1. Характеристики зажигания брикетированной смеси электро-спиралью в постоянном электрическом поле.

V, В	P, Вт					
	0		1000		2200	
	T _з , К	t _з , с	T _з , К	t _з , с	T _з , К	t _з , с
0	-	-	1033	6,4	1183	2,1
650	448	44	873	4,5	923	1,5
-650	н.з.	н.з.	1343	9,3	1433	3,0

(н.з. – нет зажигания)

Табл. 2. Характеристики трансляции горения от одного брикета смеси к другому в постоянном электрическом поле.

V, В	0	+120	+140	+200	-400	-500
t _з , с	1,7	1,0	0,6	0,1	1,0	0,1

Выводы

1. Изменение характеристик зажигания спиралью и трансляции горения в электрическом поле (табл.1, табл.2) происходит, по-видимому, в результате влияния газовой плазмы на кинетику топохимических реакций на частицах Ni и Al с образованием и распадом летучих соединений (пример: $Ni(тв.) + 4CO(газ) \leftrightarrow Ni(CO)_4(газ)$). Эти реакции стимулируют газофазный перенос компонентов смеси в поровом пространстве между частицами. Первичный источник плазмы при зажигании спиралью – тлеющий разряд, а при трансляции горения – эмиссия свободных электронов и ионов с поверхности реагирующего брикета [6]. В условиях ВЭП поверхность частиц Ni и Al бомбардируются ионами или электронами плазмы, что ведет к изменению скорости топохимических реакций и, как следствие, к воздействию на скорость взаимодействия частиц смеси. Представленную схему подтверждает установленный факт формирования тонких покрытий Ni на частицах Al при зажигании брикета смеси в условиях положительного потенциала образца.

2. Изменение характеристик горения высокопористой смеси под действием ВЭП происходит, по-видимому, в результате плазмохимических эффектов, подобных тем, что реализуются при зажигании и трансляции горения брикетов. В этом случае первичным источником плазмы является эмиссия волны горения, которая обеспечивает синергетическую связь элементов системы: зона реакций – слой плазмы в поровом пространстве образца – электрическое поле.

Литература

- [1] Igor A.Filimonov, Nikolai N.Kidin. Effect of Electric Current on SHS – Processes with Complete Transformation in Wave Front, Combust. Sci. and Tech., 1996, Vol. 112, pp.15-34.
- [2] A.Feng, O.A.Graeve, Z.A.Munir. Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis, Computational Materials Science. 1998. 12. pp. 137-155.
- [3] Z.A.Munir. Electrically Stimulated SHS, Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1997. Vol. 6, № 2, pp. 165-185.
- [4] А.И.Кирдяшкин, Ю.М.Максимов, В.Д.Китлер, В.В.Буркин, В.С.Седой. Электроимпульсная активация СВС-процесса в порошковых смесях, Физика горения и взрыва, 2000, т. 36, № 4, с. 133-136.
- [5] Yu.G.Morozov, M.V.Kuznetsov and A.G.Merzhanov. Electric Field in the Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1997, Vol. 6, № 1, pp. 1-13.
- [6] Vadim A.Kudryashov, Alexander S.Mukasyan and Igor A.Filimonov. Chemionization Waves in Heterogeneous Combustion, J. of Materials Synt. and Proc, 1996, Vol. 4, № 5, pp. 353-358.

СПЕКАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРУЕМОГО НАГРЕВА

А.Г. Князева^{1,2}, Е.Н. Коростелева^{1,2}, О.Н. Крюкова², В.В. Коржова², Г.О. Данковцев¹

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

elenak@ispms.tsc.ru

Развитие аддитивных технологий стимулировало развитие технологий получения порошков металлов и сплавов в качестве расходных материалов, ассортимент которых ежегодно расширяется. Проблемы в этом направлении связаны с особыми требованиями к используемым порошкам. Они усугубляются, когда речь идет о создании изделий из композитных материалов, которые находят широкое применение в авиастроении, медицине, микроэлектронике и др. Особая роль отводится композитам на основе титана, его тугоплавких соединений и сплавов. В частности, особую ценность имеет возможность научно обоснованно предсказывать поведение композиционных расходных материалов при использовании в технологическом процессе 3D-печати изделия. Наиболее простым решением при выборе расходных материалов для послойной наплавки является использование композиционных порошков с уже сформированным структурно-фазовым состоянием. В этом случае важно знать, каким образом может трансформироваться исходное состояние порошкового материала, если он будет претерпевать определенную термообработку. В настоящей работе проведена оценка спекаемости синтезированных композитных порошков Ti-TiC; Ti-TiB₂; Ti-Ti₅Si₃, полученных при использовании нестехиометрических смесей порошков Ti, C, B и Si методом СВС с последующим измельчением, в условиях эксперимента спекания в вакууме с регулируемым нагревом и с помощью математической модели. Математическая модель учитывает условия эксперимента и включает уравнение теплопроводности (или уравнение баланса тепла в простейшем приближении); уравнения кинетики для описания сопутствующих химических реакций, учитывающие торможение реакций слоем продуктов; уравнение для эволюции пористости. Учитывается возможное плавление титановой связки и зависимость эффективных свойств от пористости. В результате численной реализации модели изучаются влияние условий нагрева и размеров прессовки на конечную пористость и состав спеченного композита. Результаты спекания синтезированных порошковых композиций показали, что независимо от типа используемого второго компонента (C, B или Si) в результате предварительного синтеза формируется неравновесная гетерогенная структура с широким набором локальных концентраций взаимодействующих компонентов. Такое состояние дает возможность при последующем спекании активизировать диффузионные механизмы, которые вызывают трансформацию исходной структуры синтезированных порошков. Структурные исследования спеченных компактов из синтезированных порошков Ti-TiC, Ti-TiB₂ и Ti-Ti₅Si₃ показали, что в большей степени испытывает трансформацию структуры синтезированные порошки Ti-TiC, где карбидные зерна заметно увеличивают свой размер и могут срачиваться друг с другом на фоне сужения титановой прослойки. Такое поведение приводит к существенному уплотнению спеченного композита, в результате чего можно достичь остаточной пористости не более 4%. В случае спекания синтезированных порошковых композиций с боридами и силицидами подобного интенсивного уплотнения не наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-19-01425

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ СВС СОСТАВОВ

П.М. Кришеник, С.В. Костин, С.А. Рогачев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
petr@ism.ac.ru

Обеспечение устойчивости волны горения при переходе через границу раздела гетерогенных систем необходимо для получения качественного целевого продукта. Переход волны горения из одного реагирующего малогазового состава в другой сопровождается, как правило, нестационарными эффектами. Они проявляются в виде пульсаций скорости и температуры горения.

Целью представленной работы является теоретическое исследование устойчивости перехода горения через границу раздела безгазовых систем. Проведен анализ влияния газовой прослойки на границе раздела гетерогенных слоев на устойчивость перехода горения с учетом конкурирующих механизмов теплопереноса в газовом зазоре – лучистого и кондуктивного.

Теоретически показано, что нестационарный процесс перехода волны горения через газовый зазор можно разбить на три этапа. Первый этап: приближение фронта горения к границе контакта; горение на этом участке определяется соотношением теплофизических параметров контактирующих составов.

Для анализа следующего этапа переходного процесса – зажигания помимо температуры на границе контакта, необходимо определить значения кондуктивного и лучистого потоков в поджигаемую систему в зависимости от соотношения теплофизических и кинетических параметров слоев, ширины газового зазора. Стационарно распространяющийся фронт горения начинает взаимодействовать с газовым зазором, когда подходит к ней на расстояние михельсоновской зоны, в зоне реакции температура начинает “отрываться” от равновесной температуры горения химически активного слоя. На этапе инертного прогрева “холодного” слоя через газовый зазор температура прореагировавшего слоя в области контакта падает до температур ниже равновесной. Следующий короткий этап саморазогрева от нагретого слоя сопровождается интенсивным выделением тепла и взрывным ростом температуры во втором слое. Формируется обратный поток тепла к поверхности раздела. Как и при идеальном контакте сверхадиабатическая температура в зоне реакции достигается не на поверхности, а в глубине слоя. При воспламенении второго слоя тепло поступает в ранее сгоревший слой, что фиксируется вторичным подъемом температуры. В отличие от систем с идеальным контактом, сверхадиабатические температуры в процессе перехода горения через границу контакта достигаются в обеих химически активных конденсированных смесях.

Теоретически получены условия перехода от кондуктивного режима зажигания к лучистому в зависимости от характеристик газовой прослойки, температуры на границе контакта, теплофизических свойств слоев. Установлено, что при доминирующем лучистом теплопереносе в газовом зазоре характер зажигания определяется на основе метода “критического условия”, когда можно пренебречь реакцией в поджигаемой системе вплоть до момента зажигания. Приближенными аналитическими методами получено расчётное значение теплового потока от фронта горения в момент достижения им границы контакта.

Установлена граница области срыва волны горения воспламенителя при подходе к поджигаемой системе, даны оценки величин температуры и теплового потока на границе раздела систем к моменту завершения горения воспламенителя, Приближенными методами

получен критерий, определяющий характер инициирования через газовый зазор при произвольном соотношении теплофизических параметров гетерогенных слоев. Численный анализ подтвердил применимость полученных критериев для анализа устойчивости переходного процесса горения в поджигаемой системе. На основании результатов численного анализа качественно проанализирована устойчивость переходного процесса горения в поджигаемой системе.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКУРСОРА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПРИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

М.В. Крыжанов, В.М. Орлов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
orlov@chemy.kolasc.net.ru

Одним из способов получения порошков ниобия с развитой поверхностью является магнетермическое восстановление пентаоксида. Высокая адиабатическая температура процесса (2385°C, [1]) позволяет реализовать взаимодействие в режиме горения.

Ранее нами показано, что при восстановлении парами магния увеличить удельную поверхность получаемых порошков ниобия в несколько раз можно, используя в качестве прекурсора ниобат $Mg_4Nb_2O_9$ [2]. В связи с этим представляла интерес экспериментальная проверка возможности магнетермического восстановления ниобата в режиме горения и влияния состава прекурсора на удельную поверхность порошков Nb.

В качестве исходного материала использовали порошки пентаоксида ниобия производства ОАО «Соликамский магниевый завод» с удельной поверхностью 2,8 м²/г и синтезированного ниобата $Mg_4Nb_2O_9$ с удельной поверхностью 0,5 м²/г, восстановителем служил порошок магния марки МПФ-1 по ГОСТ 6001-79. Избыток магния составлял 10-75% от стехиометрически необходимого количества.

Для увеличения реакционной способности исходный порошок ниобата дополнительно размалывали в шаровой мельнице, после чего его удельная поверхность увеличилась до 10-14 м²/г.

Из смеси реагентов в необходимых пропорциях в пресс-форме прессовали таблетки диаметром 20 мм, массой 10±0.5 г, высотой около 20 мм с относительной плотностью 45-55%. В центральной части прессовки сверлили 2 отверстия диаметром 0.8 мм для вольфрамиевых термопар ВР5/20 из проволоки диаметром 0,3 мм, с помощью которых измеряли температуру горения. Расчёт скорости горения также проводили по показаниям термопар. Восстановление вели в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали, при давлении аргона 0.15 МПа. Методика экспериментов, последующей обработки реакционной массы и схема экспериментальной установки приведены в работе [3].

В системе Nb_2O_5-nMg ($n = 5.5-7.5$) полученные продукты представляли собой смесь Nb, NbO и $Mg_3Nb_6O_{11}$ в различном соотношении. Увеличение избытка магния в шихте способствовало более полному восстановлению. Порошок, полученный при избытке Mg 75% ($n = 8.75$), не содержал оксидных фаз и представлял собой смесь ниобия и гидрида NbH, образовавшегося при кислотной обработке реакционной массы. С ростом избыточного количества восстановителя от 10 до 75% скорость горения (v_r) оставалась практически неизменной (около 5.5 мм/с), температура горения уменьшилась от 2140 до 1830 °С. Удельная поверхность порошков составила 0.5-1.0 м²/г.

Вследствие недостаточной реакционной способности смеси порошка магния с ниобатом в исходном состоянии для инициирования горения требовалась активация ниобата в шаровой мельнице. Скорость горения смеси с использованием активированного порошка ниобата (3-5 мм/с) сравнима с v_r смеси Nb_2O_5-Mg , температура горения уменьшилась на 300-

600°C. Удельная поверхность полученных порошков при этом увеличилась до 10 м²/г. Таким образом, использование для восстановления в режиме горения в качестве прекурсора ниобата магния позволило, также, как и при восстановлении парами, значительно увеличить поверхность получаемых порошков.

- [1] М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, В.В. Сухоруков, Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов, *ЖПХ*, 2010. Т. 83, вып. 3, с. 381-385.
- [2] В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнийтермических порошков ниобия, *Металлы*, 2016. № 4, с. 20-26.
- [3] В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Магнийтермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, *Металлы*, 2010. №3, с. 18-23.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ СПЛАВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ТИТАНА

О.Н. Крюкова¹, А.Г. Князева^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН), пр. Академический 2/4, 634055, Россия, г. Томск

²Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Россия, г. Томск
okruk@ispms.tsc.ru

Композитные материалы – это современные многофункциональные материалы, которые обладают уникальными свойствами. Получение таких материалов является актуальной задачей. Предсказание свойств композитных материалов в процессах управляемого синтеза сталкивается с серьезными проблемами в связи со сложной взаимосвязью физических явлений, приводящих к формированию состава, структуры и свойств. Макроскопические закономерности формирования структуры и свойств поверхностных слоев для различных технологических процессов имеют целый ряд общих черт. Так, основное действие высокоэнергетических источников сводится к формированию ванны расплава, в которой протекают физические и химические процессы, следствием которых является та или иная структура материала.

При использовании в качестве источника энергии сканирующего электронного луча в формировании структуры покрытия большую роль играют процессы растворения одних материалов в других, которые могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими; плавление основы и материала, из которого состоит порошок, кристаллизация раствора или суспензии. Если при изготовлении порошков используются экзотермические составы, то синтез покрытия, сопровождаемый энерговыделением, осуществляется непосредственно в ванне расплава, а формирование структуры завершается в процессе кристаллизации. В этом случае для теоретического исследования режимов формирования структуры покрытия можно применять соответствующие методы, развитые в теории горения.

В работе представлена модель электронно-лучевого сплавления композитного порошка на металлической подложке, с явным учетом плавления композитного порошка и изменения пористости, возможного частичного растворения включений. Расчеты представлены для систем Ti-TiC, Ti-TiB₂, Ti-Ti₅Si₃, наплавляемых на подложку из железа. Математическое моделирование позволяет изучить неравновесные явления, сопровождающие синтез композитных порошков и послойное формование изделий, закономерности формирования свойств при изменении режимов синтеза и сплавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 17-19-01425.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ

А.Е. Кудряшов, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
aekudr@yandex.ru

Прокат является завершающим звеном производственного цикла в черной металлургии, от которого зависит большое количество сфер деятельности человека. Прокатные валки являются дорогостоящими инструментами, оказывающими существенное влияние на себестоимость проката, в связи с чем, повышение стойкости валков является актуальной технической задачей.

Повышение ресурса валков зависит не только от применения новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами, но и во многом определяется конструкцией валков, квалификацией персонала, обеспечивающего их правильную и рациональную эксплуатацию, исправностью оборудования, эффективностью применяемых смазок и охлаждающих жидкостей, а также свойствами поверхностного слоя (износостойкость, жаростойкость, твердость, шероховатость).

Одним из эффективных методов повышения стойкости валков для горячей обработки является нанесение на их рабочие поверхности многофункциональных защитных покрытий, например, методом электроискрового легирования.

Целью данной работы является изучение особенностей массопереноса разработанных электродных материалов на подложки из белого чугуна, проведение комплекса исследований структуры, состава и свойств сформированных покрытий, а также апробирование разработанной технологии в условиях промышленного предприятия.

В качестве материала подложек использовали белый чугун СПХН-60 (состав Fe – основа, 3,1% С, 1,89% Si, 0,56% Mn, 0,4% Cr, 0,9% Ni). В качестве электродных материалов применяли сплавы марки СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал): СТИМ-40НА (TiC-NiAl), СТИМ-20Н (TiC-Ni), СТИМ-20НМ (TiC-Ni-Mo), СТИМ-9/20А (TiB-Al), СТИМ-11 (TiB₂-NiAl). Все материалы изготовлены по технологии СВС (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) и соответствуют ТУ 1984-012-11301236-2008. Также в качестве электродов применяли широко распространенные сплавы марок ВК6 и Т15К6.

Для нанесения электроискровых покрытий в работе применяли установку для электроискрового легирования марки "ALIER-METAL G53", диапазон варьирования энергии единичного импульсного разряда составлял 0,06–6,0 Дж.

Установлен оптимальный частотно-энергетический режим обработки подложек из белого чугуна – 0,4 Дж, характеризующийся стабильным массопереносом исследуемых электродов, удовлетворительной шероховатостью и равномерностью сформированных покрытий (отсутствие дефектов поверхностного слоя в виде бугров). Применение низкоэнергетических режимов не эффективно из-за низкой производительности процесса обработки. Повышение энергии обработки способствует резкому увеличению оксидных фаз в покрытиях, а также формированию более грубого поверхностного слоя.

Выявлено, что в процессе электроискровой обработки происходит обезуглероживание материала подложки. Процесс обезуглероживания подтвержден методом спектроскопии тлеющего разряда.

При применении борсодержащих электродов выявлено наличие в сформированных покрытиях карбида титана. Образование карбида титана связано с распадом цементита под действием искрового разряда и последующим взаимодействием углерода с титаном.

Сформированные на установленном оптимальном режиме покрытия характеризовались высокой сплошностью (до 100%), толщиной до 60 мкм и твердостью 9,1–9,9 ГПа. Применение электроискровой обработки способствовало повышению жаростойкости и износостойкости белого чугуна (снижение скорости износа до 2,5 раз). По совокупности свойств, для упрочнения валков рекомендованы электродные материалы СТИМ-40НА и СТИМ-11, покрытия из которых характеризовались высокими эксплуатационными свойствами.

С целью снижения себестоимости электродных материалов для упрочнения валков были разработаны сплавы на основе диборида титана, со связкой из ферросплава (ферросиликохром марки ФХС 48). Количество связки в электроде составляло 20, 30 и 40 вес. %. Сформированные электродными материалами TiB_2 – ФХС 48 покрытия характеризовались сплошностью до 100%, толщиной до 30 мкм и микротвердостью 9,4–9,9 ГПа, а также высокой износостойкостью.

Для снижения количества железа (элемента материала подложки) в поверхностном слое, было предложено обработку чугуна проводить в 2 этапа. Для создания подслоя на первом этапе обработки использовали электроды из никеля, хрома и сплава ВЖЛ-2. На втором этапе применяли электродные материалы СТИМ-40НА, СТИМ-11, СТИМ-40НАОКн ($TiC - NiAl + ZrO_2^{нано}$) и СТИМ-110Кн ($TiB_2 - NiAl + ZrO_2^{нано}$).

В результате двухстадийной электроискровой обработки сформировались поверхностные слои со сплошностью до 100 %, толщиной до 110 мкм и микротвердостью до 10,5 ГПа. Размер зерен износостойких фаз в сформированных покрытиях не превышал 300 нм. При применении электродных материалов на основе диборида титана на предварительно созданных подслоях, содержание TiB_2 в поверхностном слое выше, чем в однослойных покрытиях, при этом образования карбида титана не выявлено.

Применение двухстадийной электроискровой обработки способствовало повышению жаростойкости и износостойкости белого чугуна (снижение скорости износа в 4 раза). Минимальной скоростью окисления (высокой жаростойкостью) характеризовались покрытия ($t=500^{\circ}C$), нанесенные СВС-электродом $TiB_2 - NiAl + ZrO_2^{нано}$ с подслоем из Ni ($0,000008 \text{ г}/(m^2 \times c)$) и из Cr ($0,000011 \text{ г}/(m^2 \times c)$). При применении электродного материала $TiC - NiAl + ZrO_2^{нано}$ ($0,000058 \text{ г}/(m^2 \times c)$) минимальной скоростью окисления характеризовался образец с подслоем из никеля.

На основе полученных результатов разработан технологический процесс упрочнения прокатных валков. Обработку валков проводили на 4 одновременно работающих установках. Для предупреждения перегрева электродных материалов (и ухудшения качества формируемых покрытий) через определенное время работающие установки отключались, процесс обработки продолжался на установках-дублерах. Применение сменного оборудования позволило увеличить производительность электроискровой обработки.

Разработанный технологический процесс был апробирован на прокатных валках чистовой клетки № 24 (диаметр валков 376,5 мм) в условиях АО «ОЭМК» (Оскольский электрометаллургический комбинат). По результатам испытаний выявлено, что стойкость упрочненных калибров в 8 раз превосходит стойкость калибров без покрытия.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ УЗКОФРАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВ И ГРАНУЛ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А.Г. Бодян, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
vvkurb@mail.ru

Интерметаллиды NiAl и TiAl отличаются высокими жаростойкостью и жаропрочностью, являются основой ряда конструкционных материалов для аэрокосмической, газотурбинной и атомной техники. Эти сплавы обладают ценными физико-химическими и механическими свойствами, имеют лучшую обрабатываемость по сравнению с керамическими материалами, являются коррозионно-стойкими. В связи с развитием аддитивных 3d-технологий получения изделий сложной формы стоит проблема получения узкофракционных порошков сферической формы и регламентированной зернистости. Целью данной работы являлось получение узкофракционных порошков на основе NiAl и TiAl.

Размер частиц порошков на основе NiAl и TiAl, получаемых различными методами, составляет как правило 40-60 мкм. Такие порошки трудно измельчаются, а присутствующая в сплавах на основе TiAl пластичная фаза Ti₃Al усугубляет ситуацию.

Для повышения пористости продуктов синтеза и уменьшения размера частиц авторы предложили вводить в реакционную смесь газовыделяющие и/или модифицирующие функциональные добавки. Изучены особенности процесса СВС в смесях Ni-Al и Ti-Al с функциональными добавками. Структуру и фазовый состав продуктов, в том числе закаленных в медном клине, исследовали с помощью оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального, рентгеноструктурного и динамического рентгеноструктурного анализа. По результатам исследований в качестве функциональной добавки выбран хлорид натрия. Исследовано влияние концентрации NaCl на параметры горения смеси Ni-Al. Показано, что фазовый состав продуктов синтеза зависит от содержания NaCl, а летучие хлориды натрия и алюминия играют активную роль в структурообразовании продуктов синтеза. Образование алюминида никеля начинается в зоне прогрева в результате фильтрации летучих хлоридов из зоны горения, а затем переходит в активную стадию в зоне горения и заканчивается в зоне догорания.

СВС-продукты из смесей 90%(Ni-31,5%Al)+10% NaCl и 90%(Ti-36%Al)+10% NaCl характеризуются размером зерен NiAl и TiAl менее 20 мкм, что в 2-3 раза меньше, чем в образцах без добавления хлорида натрия. Это обусловлено кристаллизацией NaCl по границам зерен NiAl или TiAl, что затрудняет рекристаллизацию зерен и способствует формированию мелкозернистой структуры. Определены режимы проведения синтеза и концентрация NaCl, при которых СВС продукт легко измельчается. В результате получены субмикронные порошки на основе NiAl и TiAl с размером частиц 5 мкм и размером наноблоков 30-70 нм (Рис. 1).

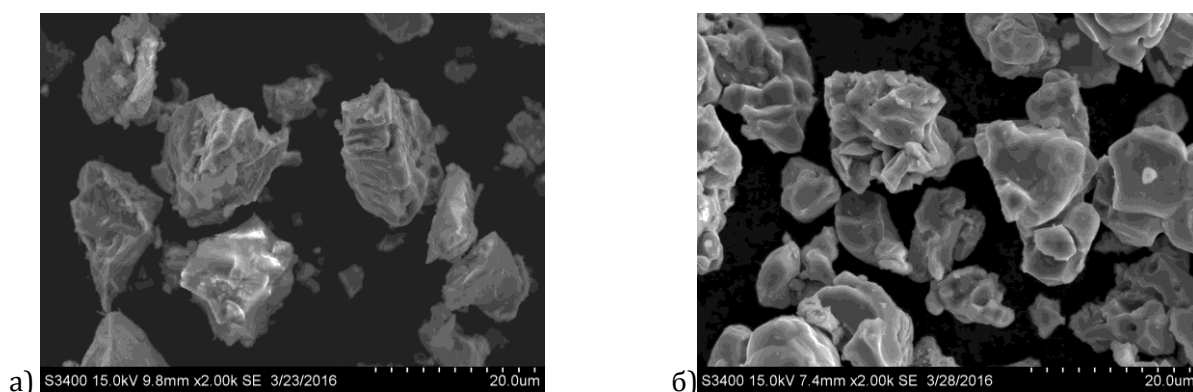


Рис. 1. Микроструктура СВС-порошков на основе NiAl (а) и TiAl (б)

Варьируя концентрацию NaCl и параметры измельчения можно получать порошки разной крупности. В частности, были получены порошки алюминидов никеля и титана фракции 20-50 мкм. Эти порошки были использованы в качестве прекурсоров для сфероидизации в дуговом плазмотроне. С помощью данной технологии из фракции 20-50 мкм получены сферические беспористые гранулы зернистостью 10-30 мкм (Рис. 2)

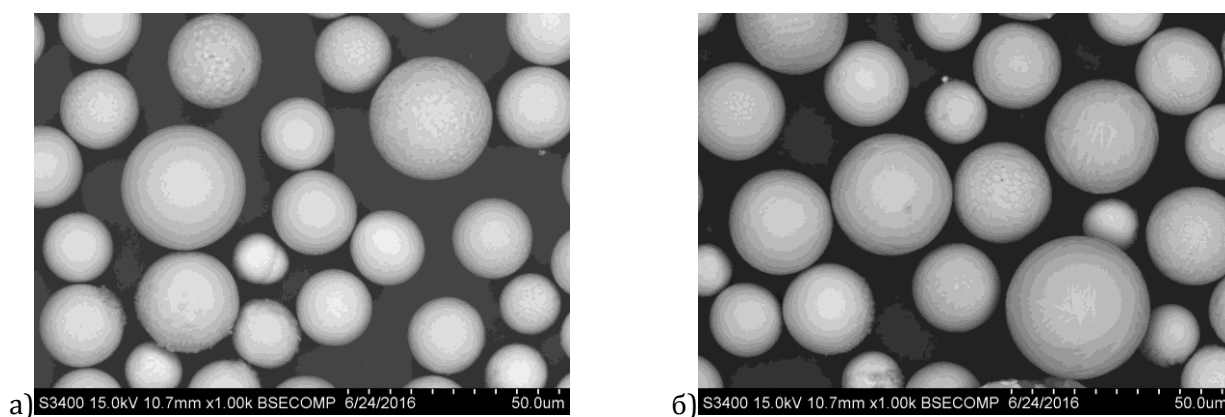


Рис. 2. Microstructure spherical powder NiAl (а) и TiAl (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0260 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0260).

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСО- И ЖАРОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ЭП 718 ПРИ ПРИМЕНЕНИИ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Cr-Al-Si-B и Mo-Si-B

Д.Н. Лебедев, А.Е. Кудряшов, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
nikolovich92@bk.ru

Одним из основных направлений современного авиационного двигателестроения является повышение ресурса и надежности ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Никелевые жаропрочные сплавы широко используются в ракетной, космической и авиационной технике, главным образом как материал высокотемпературных секций ГТД, таких как камеры сгорания, рабочие и направляющие лопатки. Для обеспечения служебных характеристик и повышения ресурса двигателя необходимо защитить лопатки ГТД от коррозионного воздействия и поверхностного окисления [1].

Наиболее эффективным путем повышения ресурса и надежности ответственных деталей авиационной техники является нанесение на их рабочие поверхности многофункциональных защитных покрытий различными методами поверхностной инженерии, например методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [2].

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования электроискровых покрытий на подложках из никелевого сплава ЭП-718 при варьировании частотно-энергетических режимов обработки, а также исследование структуры, состава, рельефа и свойств сформированных покрытий.

В качестве электродных материалов применяли жаростойкие сплавы системы Cr-Al-Si-B и Mo-Si-B, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве материала катода использовали никелевый сплав ЭП 718 (ХН45МВТЮБР-ИД), применяемый для изготовления деталей авиационной техники.

Формирование покрытий осуществляли на установке «ALIER-METAL 303», при варьировании энергетических режимов обработки ($E=0,048 - 0,192$ Дж).

Изучены особенности формирования покрытий на никелевых сплавах. Определены параметры электроискрового легирования (удельная и суммарная эрозия анода; удельный и суммарный привес катода; коэффициент переноса; порог хрупкого разрушения). Найден оптимальный режим обработки ($I=120$ А, $f=3200$ Гц, $\tau=20$ мкс).

Исследован рельеф сформированных покрытий. Установлено, что шероховатость сформированных покрытий (параметр Ra) зависит от состава применяемых электродных материалов, а также от энергетического режима обработки и составляет 2,9–8,7 мкм (на оптимальном режиме).

Выявлено, что в результате импульсной электроискровой обработки на установленном оптимальном энергетическом режиме на поверхности никелевого сплава формируются покрытия, характеризующиеся высокой сплошностью (до 100 %), толщиной до 30 мкм, микротвердостью до 5,2 ГПа.

Проведен комплекс исследований структуры, фазового состава и свойств сформированных покрытий.

Показано, что применение СВС-электродных материалов перспективно для упрочнения деталей авиационной техники из никелевых сплавов.

Работа поддержана частично фондом содействия инновациям "УМНИК", грант №8374ГУ/2015 в части изучения кинетики процесса осаждения покрытия, а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг (проект № К2-2016-002).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С.А. Мубояджян, А.Н. Луценко, Д.А. Александров, Д.С. Горлов. Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности, Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ", 2013, №1
- [2] E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, Yu.S. Pogozhev, P.V. Vakaev, T.A. Sviridova, E.I. Zamulaeva, S. Milonich, M. Todorovich. An investigation of the influence of the parameters of pulse discharges on mass transfer, structure, composition, and properties of TiC-NiAl-based electrical spark coatings modified by nanodispersed components. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2004. Vol. 45. No 11. P. 32–40.20.

ВКЛАД СВС В СОЗДАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

Е.А. Левашов¹, Ю.С. Погожев¹, В.В. Курбаткина¹, С. Воротыло,
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев¹, Д.В. Штанский¹, В.И. Вершинников², В.Н. Санин²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. Академика Осипьяна, д.8, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
levashov@shs.misis.ru

Разработка эффективных методов получения перспективных эрозионностойких и огнеупорных материалов на основе HfC ($T_{пл}=3900^{\circ}\text{C}$), TaC (3800°C), HfB₂ (3380°C), ZrB₂ (3200°C), TaB₂ (3200°C), NbB₂ (3050°C) является актуальной задачей. Твердые растворы этих соединений имеют более высокую температуру плавления. Например, двойной карбид (Ta,Hf)C с 20% HfC имеет температуру плавления $\sim 3950^{\circ}\text{C}$, что выше чем у карбида тантала и карбида гафния. Помимо температуры плавления, характерными являются экстремальные зависимости твердости, КТР, теплопроводности от состава твердого раствора. Сочетание высокой теплопроводности и низкого КТР определяет высокую термическую стойкость материала к тепловым ударам. Для увеличения стойкости к высокотемпературному окислению за счет образования боросиликатного стекла, обладающего защитными свойствами, к боридам дополнительно вводят кремний содержащие соединения, такие как SiC, MoSi₂, ZrSi₂.

Синтез однофазных соединений (Ta,Zr)C, (Ta,Hf)C, (Ta,Zr)B₂, (Ta,Hf)B₂ является самостоятельной задачей. Известно множество методов, включая нагрев смеси порошков, восстановление углеродом смеси оксидов, микроволновый синтез, горячее прессование, золь-гель синтез, др. Метод СВС дает уникальные возможности получения ультратугоплавких материалов, стойких к высокотемпературному окислению.

Гибридные *off-line* технологии - СВС + ГП (горячее прессование), СВС + ИПС (искровое плазменное спекание) и *online* технологии - реакционное спекание при ИПС (РИПС) или реакционное спекание при горячем прессовании (РГП) продемонстрировали большую перспективу применения для получения высокотемпературных карбидов и боридов [1, 2].

В работах [1-9] изучалась кинетика и механизм горения и структурообразования в системах Ta-Zr-C, Ta-Hf-C, Zr-Ta-B, Hf-Ta-B, Mo-Si-B, Zr-B-Si, Zr-B-Si-C. Показано, что механическое активирование (МА) реакционных смесей и поиск оптимальных условий синтеза компактных материалов играют важную роль для синтеза наиболее тугоплавких соединений (Ta,Hf)C, (Ta,Zr)C, (Zr,Ta)B₂, (Hf,Ta)B₂. При проведении МА на воздухе смесей Ta-Hf-C СВС- продукты представляет собой однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0.4487$ нм, что соответствует 18 ат. % растворенного HfC, а содержание примесного оксида HfO₂ не превышает 1 %. Полученные порошки карбида и бориды являются прекрасным сырьем для технологий ГП и ИПС, с помощью которых были получены образцы (Ta,Hf)C с относительной плотностью до 98%, твердостью 24.0–27.4 ГПа, модулем Юнга 423.6–484.4 ГПа и упругим восстановлением 44.3–46.1. Технология ИПС дала возможность повысить плотность до 98%. Полученные материалы прошли аттестационные огневые испытания на лабораторном плазмотроне. Установлено, что новые перспективные материалы имеют линейная скорость термохимической эрозии на 15-20% меньше, чем у серийных УУКМ. Это особенно важно для узлов ракетно-космической техники, в которых присутствуют механическая и термохимическая эрозия.

В работе изучена стадийность химических и структурных превращений в волне горения

смесей Ta-Si-C [10]. Термодинамический анализ, исследования ОФГ и результаты динамического РФА позволили предположить механизм образования керамики TaSi₂+SiC. В зоне догорания происходит существенное измельчение микроструктуры из-за формирования в ходе нанокристаллитов SiC (20-40 нм) внутри зерен TaC, Ta₅Si₃ и TaSi₂. Поскольку часть зерен SiC и TaSi₂ кристаллизуется из расплава Si, а другая часть в ходе твердофазных реакций, то СВС продукт имеет иерархическую структуру с рекордно высокими механическими свойствами: твердость 19,1 ГПа и трещиностойкость 6,7 МПа·м^{1/2}.

Отдельное место занимает разработка технологий получения усовершенствованных порошков правильной сферической формы и регламентированной зернистости, предназначенных для аддитивных технологий. Первый путь включает в себя три этапа: 1 - центробежное литье СВС полуфабриката с использованием оксидного сырья; 2- вакуумно-индукционный переплав (ВИП) полуфабриката с модификацией структуры и формованием электродов; 3 - плазменное распыление и дальнейшая классификация сферических порошков (гранул) до заданного размера зерна. Второй путь включает в себя два этапа: 1 - синтез из элементов; 2 - плазменная сфероидизация.

Перспективный сплав на основе алюминид никеля марки CompoNiAl-M5-3 с допустимым содержанием примесей, высокой прочностью при комнатной и повышенной температуре [11, 12]. Оптимизация состава легирующих и функциональных добавок, условий кристаллизации позволили создать сплав, обладающий 4 уровня иерархии: 1^й уровень - крупные зерна из колоний дендритов NiAl, разделенных друг от друга прослойками фазы Cr толщиной 1-2 мкм с вкраплениями субмикронных частиц Hf; 2^й уровень - единичный дендрит NiAl с обогащенной хромом периферией и содержащий в центральной части Co и Cr; 3^й уровень - сферические выделения размером 50-150 нм на основе Cr (81-83% Cr, 3-5% Co, 10-14 at.% Al+Ni) внутри матрицы NiAl; 4^й уровень - нанодисперсные выделения Cr размером 3-4 нм в матрице NiAl. Изучено влияние концентрации Cr на микроструктуру, механические свойства и жаростойкость сплава. Данная 4-х уровневая структура наблюдается в сплаве при соотношении Cr/Co~1-3. При комнатной температуре прочность на сжатие СВС- сплава CompoNiAl-M5-3 достигает 2260±210 МПа, предел текучести = 1670 МПа, пластичность = 5%. Сплав, полученный методом ГИП из распыленных гранул, показал еще более высокий уровень свойств: прочность на сжатие 2850 МПа, предел текучести = 1250 МПа, пластичность = 12%. Следует отметить, что данный сплав обладает высоким уровнем высокотемпературной ползучести: $\sigma_{0.2}$ = 480 МПа при T=800°C и 320 МПа при 900°C.

С помощью СВС- мишеней по технологии магнетронного напыления при ассистировании ионной имплантацией получены многокомпонентные наноструктурные (нс-) покрытия: твердые с повышенной термической стабильностью и жаростойкостью; многослойные трибологические [2, 13-15]. Изучено влияние легирования Cr, Al, Si на структуру и свойства покрытий в системе Ti-B-N, Ti-C-N. Покрытия Ti-Cr-Si-C-N (а) имеет уникальную колонную структуру типа «гребенки» с шириной колонн 50-150 нм и размером кристаллитов 8-25 нм, а в системе Ti-Al-Si-C-N (б) - более плотную однородную морфологию, состоящую из кристаллитов размером 3-15 нм. При этом фазовый состав покрытия (а) - Ti(C,N)_x, CrC, SiC_xN_y, a-C, покрытия (б) - (Ti,Al)(C,N)_x, SiC. Нс-пленки Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N обладают рекордно высокой термической стабильностью до 1200°C. Разработаны перспективные жаростойкие (до 1600°C) покрытия в системах Mo-Si-B-N, Zr-Si-B-N, Cr-Al-Si-B-N, Si-C-B-N.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Concise Encyclopedia of Combustion Synthesis: History, Theory, Technology, and Products”, ed

- by I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev, Elsevier, 2017, 466 p.
- [2] E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky, *Inter. Materials Reviews*, 62, 4, (2017) 203–239.
 - [3] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, *Ceramics International*, 40, (2014) 6541–6552.
 - [4] A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, D.Yu. Kovalev, A.V. Novikov, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 16, (2014) 53–58.
 - [5] Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, T.A. Sviridova, N.A. Kochetov, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 55, 6, (2014) 632–638.
 - [6] E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Yu. Kovalev, *Ceramics International*, 41, 7, (2015) 8885–8893.
 - [7] E.I. Patsera, V.V. Kurbatkina, S.A. Vorotylo, E.A. Levashov, A.N. Timofeev, *Ceramics International*, 42, (2016) 16491–16498.
 - [8] Y.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Y. Kovalev *Ceramics International*, 42, (2016) 16758–16765.
 - [9] A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.V. Shvindina, T.A. Sviridova. *Ceramics International*, 43, 13, (2017) 10478–10486
 - [10] S.Vorotilo, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov. *J. of the European Ceramic Society*, (2017) (in press)
 - [11] A.A. Zaitsev, E.A. Levashov, V.N. Sanin, et al. *Materials Science & Engineering A*, 690, (2017) 463–472
 - [12] A.A. Zaitsev, E.A. Levashov, V.N. Sanin, et al. *Materials Science & Engineering A*, 690, (2017) 473–481
 - [13] K.A. Kuptsov, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky, *Acta Materialia*, 83, (2015) 408–418.
 - [14] K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky, *Applied Surface Science*, 347, (2015) 713–718
 - [15] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.V. Yatsuk, N.V. Shvindina, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. *Corrosion Science*, 123, (2017) 319–327

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ В МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ Fe-Co-Ni, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

П.А. Логинов, Д.А. Сидоренко, У. А. Жасай, А. А. Бошанов, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

pavel.loginov.misis@list.ru

Одним из актуальных направлений развития алмазного инструмента является разработка новых экономически эффективных составов связок и методов их получения. Традиционно кобальт считается лучшим материалом для изготовления связок благодаря комплексу высоких механических свойств и износостойкости, а также способности надежно удерживать зерна алмаза в рабочем слое. Тем не менее, его дороговизна и токсичность вынуждают производителей инструмента искать другие материалы, на основе которых возможно получение связок с аналогичными характеристиками. В настоящее время данная проблема отчасти решена благодаря применению низкокобальтовых или бескобальтовых сплавов на основе железа, никеля и меди – близких к кобальту по физическим, химическим и механическим свойствам.

Для того чтобы использовать инструмент на низкокобальтовых связках для резки и шлифовки высокоабразивных материалов требуется увеличить их прочность и износостойкость. Перспективным способом упрочнения является создание нанокристаллической структуры (без изменения химического состава). Такой подход может быть реализован при изготовлении материалов методом порошковой металлургии. Измельчение структуры может быть достигнуто за счет интенсивной пластической деформации металлических порошков при механическом легировании (МЛ) смесей и последующего горячего прессования при относительно низких температурах и с малой продолжительностью.

В качестве исходных материалов в данной работе были использованы порошок железа карбонильный (ООО «Синтез-ПКЖ», Россия, средний размер частиц 9 мкм, содержание примесей не выше 0,3 масс. %), порошок никеля карбонильный (АО «Кольская ГМК», Россия, средний размер частиц 10 мкм, содержание примесей не выше 0,06 масс. %) и порошок кобальта восстановленный («Nanjing Hanrui Cobalt Co Ltd», Китай, средний размер частиц 1,2 мкм, содержание примесей не выше 0,03 масс. %). В качестве базового был выбран состав на основе железа, находящийся в двухфазной области фазовой диаграммы Fe-Co-Ni. Для приготовления порошковых смесей были использованы устройства 2 видов: планетарная центробежная мельница и лабораторный смеситель.

В данной работе были исследованы особенности фазо- и структурообразования при МЛ порошковых смесей Fe-Co-Ni. Установлена возможность получения пересыщенного твердого раствора на основе железа (α -Fe) при продолжительности процесса 15 минут и более. При механическом легировании порошковой смеси Fe-Co-Ni с продолжительностью 3-10 минут происходило формирование частиц со слоистой структурой, что характерно для систем «пластичное-пластичное». В результате соударений с размольными телами и стенками барабанов порошки деформировались и образовывали крупные композиционные частицы, толщина слоев в них варьировалась от 1 до 10 мкм. После 15 минут МЛ наблюдалась гомогенизация структуры частиц.

Показано, что структура и фазовый состав порошковой смеси оказывает большое влияние на механические свойства компактных материалов. Образцы, изготовленные из МЛ-смесей,

демонстрировали на 20 % более высокую твердость (до 108 HRB) и на 55 % более высокий предел прочности при изгибе (до 2000 МПа) благодаря реализации следующих механизмов упрочнения.

1. Формирование при МЛ нанокристаллической структуры и ее сохранение в компактных образцах благодаря малой продолжительности процесса горячего прессования и выделению зерен вторичной фазы Fe₃Ni, не когерентных матрице и препятствующих протеканию процессов рекристаллизации.

2. Твердорастворное упрочнение матрицы (α -Fe).

3. Высокая концентрация накопленных дефектов кристаллической решетки: дислокаций для зерен фазы (α -Fe) и двойников для зерен фазы Fe₃Ni.

Сочетание высоких механических свойств и износостойкости делает нанокристаллические МЛ связки Fe-Co-Ni перспективными для использования в алмазном режущем инструменте, предназначенном для обработки абразивных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70019 «мол_а_мос».

СВС-ФТОРФЛОГОПИТ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

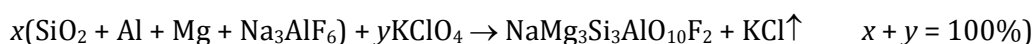
В.Э. Лорян, А.Р. Качин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

kachin@ism.ac.ru

Изделия из плавящихся слюдокристаллических материалов успешно применяются в качестве коррозионноустойчивых огнеупоров, надёжно работающих в среде агрессивных движущихся расплавов цветных металлов (алюминия, цинка, висмута, хлористых солей) [1] при температурах до 1373К., легко обрабатываются на металлорежущих станках и обладают достаточно высокой химической и термической стойкостью [2,3]. Синтетические слюды на основе фторфлогопитов – $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$ получают путем пирогенного синтеза кристаллизацией их из расплавов, а также путём гидротермального синтеза [4,5]. При получении искусственной слюды возможно изоморфное замещение кремния алюминием и обратно. Эта возможность позволяет рассматривать СВС фторфлогопитов как альтернативный способ получения синтетических слюд с применением исходных смесей, в которых возможно в широких пределах количественное и качественное изменение реакционноспособной составляющей [6].

Впервые предпринята попытка синтеза слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита в режиме горения. Состав исходной смеси для синтеза фторфлогопита рассчитывали по следующей химической схеме:



Показана возможность использования отходов алюминиевого производства (Na_3AlF_6) и кварцевого песка (SiO_2) в качестве основного реагента в реакциях синтеза слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита в атмосферных условиях. Установлено, что процесс горения протекает со скоростью от 2 до 5мм/с., (рис.1).

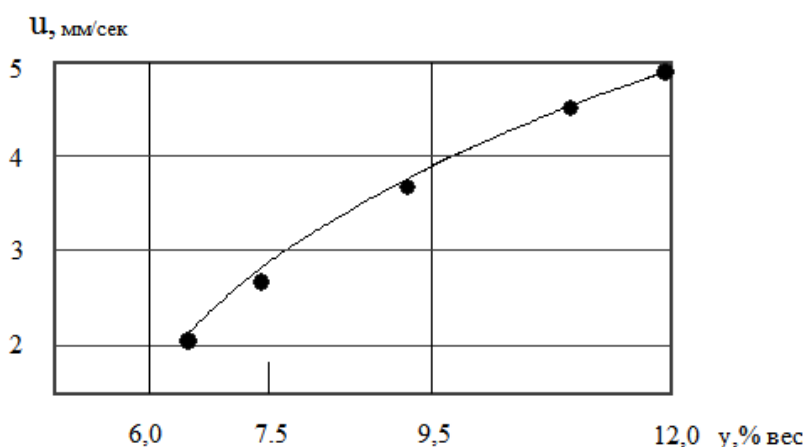


Рис. 1. Зависимость скорости горения от содержания перхлората калия (y,%) в исходной смеси.

Определены условия позволяющие проводить синтез фторфлогопитов с плавлением конечного продукта в волне горения и без плавления (рис.2).

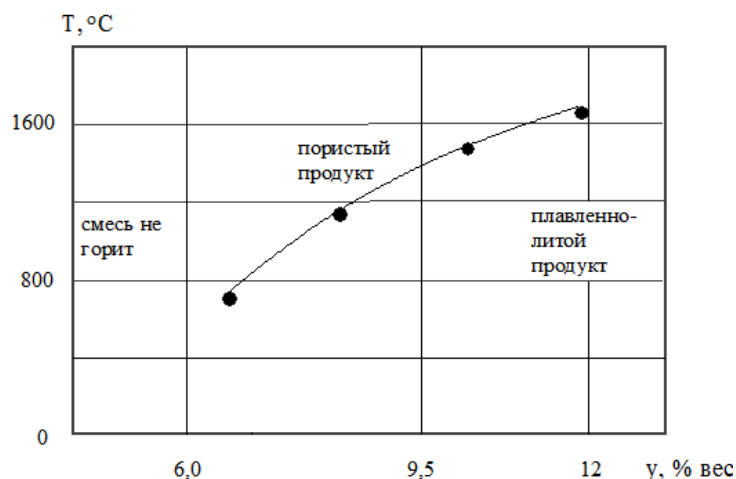


Рис. 2. Зависимость температуры горения от содержания перхлората калия (у,%) в исходной смеси.

Синтезирован материал на основе моноклинных натриевых фторфлогопитов состава $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ и $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ (рис.3).

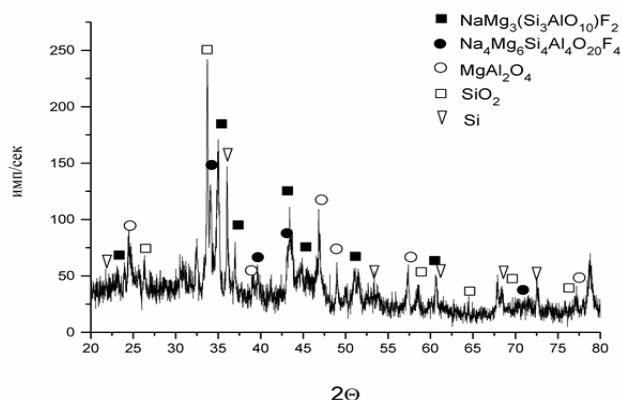


Рис.3. Рентгенограмма синтезированного материала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хан, Б.Х., Проблемы производства и использования каменного литья в народном хозяйстве, в сб. Проблемы каменного литья. Киев, Наукова думка, 1975 вып.3, с.3-22.
- [2] Липовский И.Е, Дорофеев В.А., Основы петрургии, М., Металлургия, 1972, 320 с.
- [3] Тресвятский С.Г., Пархоменко М.А., Кондратенко А.Д., «Исследования в области получения микрокристаллических материалов слюдоподобной структуры», Неорганические материалы, т.1, 1965, №4, с.449-459.
- [4] Путилин Ю.М., Белякова Ю.А. и др. «Синтез минералов», т.2, М. «Недра», 1987, 255с.
- [5] Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Способ получения сорбента цезия, патент RU 2516639 С2. Бюл. изобрет., 2014, № 14.
- [6] В.Э. Лорян, А.Р. Качин, В.И. Уваров. Синтез в режиме горения слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства. Перспективные материалы 2017 № 2, с.72-78.

КОМПЛЕКСНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al-10%TiC, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СВС В РАСПЛАВЕ

А.Р. Луц, С.И. Шипилов, А.Д. Рыбаков

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», ул. Молодогвардейская, 244, г.Самара, 443100, Россия
alya_luts@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований по комплексному легированию наноструктурного композиционного сплава Al-10%TiC медью и марганцем с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве.

В настоящее время созданы и успешно применяются во многих отраслях промышленности алюмоматричные композиционные сплавы, упрочненные армирующей фазой карбида титана. Эти сплавы отличаются коррозионной стойкостью, демпфирующей способностью и хорошими технологическими свойствами. Вместе с тем, одной из основных тенденций в материаловедении последних лет, является стремление к увеличению дисперсности армирующей фазы вплоть до наноразмерного уровня, что может привести к кардинальному улучшению эксплуатационных характеристик сплавов. Исследования, проведенные ранее в СамГТУ, показали, что реализация технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве алюминия при температуре 900°C позволяет получать in-situ композиты Al-10%TiC, дискретно армированные наноразмерными частицами карбида титана (менее 100 нм). Анализ механических характеристик показал повышение коррозионной стойкости (в 1,4-1,5 раза) и прочностных свойств (в 1,5-1,7 раза) по сравнению с тем же сплавом, но включающим частицы TiC микронного размера [1]. Однако, наночастицы, присутствующие в сплаве, существуют преимущественно в форме микронных и субмикронных агломератов, расположенных по границам зерен, что приводит к анизотропии свойств. Решением данной проблемы в совокупности с повышением прочности может стать легирование алюминиевой основы.

По результатам анализа литературных данных, становится очевидно, что медь и марганец являются наиболее универсальными и перспективными малыми добавками для легирования композиционного сплава Al-10%TiC. Добавка меди в алюминиевую основу в количестве 4,5-5,3% способствует образованию мелкодисперсной фазы CuAl₂, которая выделяется, как правило, по границам зерен, и будет способствовать разделению агломератов из наночастиц. Кроме того, добавка меди в алюминий оказывает хотя и незначительный, но все же модифицирующий эффект. Также эффективной является и добавка марганца, которая способна растворяться в твердом растворе в количестве до 2% [2]. Имея низкий коэффициент диффузии в алюминии, марганец снижает коэффициент диффузии меди почти на два порядка. С этим связано действие марганца на замедление распада твердого раствора при 250-300°C, что выражается в уменьшении скорости коагуляции фазы CuAl₂. Марганец изменяет и характер распада твердого раствора меди в алюминии. Вследствие склонности к внутридендритной ликвации в процессе литья он в сильной степени насыщает периферийные участки дендритных ячеек. Это обогащение марганцем участков, прилегающих к границам зерен, до некоторой степени сохраняется и после термообработки. Резюмируя, можно сказать, что марганец затрудняет коагуляцию фазы CuAl₂ по границам зерен и способствует более равномерному распаду твердого раствора меди в алюминии. Данный вывод подтверждается тем фактом, что введение марганца резко увеличивает длительную прочность системы Al-6%Cu при температуре 300°C [3]. Кроме того, марганец, также как и медь, уменьшает склонность сплавов к трещинообразованию при сварке.

Для формирования матричного сплава алюминий-медь-марганец в расплав алюминия при температуре 800°C сначала вводился порошок меди в количестве 5% от массы плавки (в алюминиевой фольге) с последующей выдержкой в течение 30 мин., затем осуществлялся нагрев до температуры 850°C, при которой вводился марганец в количестве 2% от массы плавки (в алюминиевой фольге), далее следовал нагрев расплава до 900 °C и в заключение осуществлялся ввод шихты СВС, состоящей из порошков титана и углерода технического в стехиометрическом соотношении. В ряде плавов в состав шихтовых навесок с целью удаления оксидов с поверхности порошковых компонентов и интенсификации СВС-реакции добавлялась соль Na_2TiF_6 в количестве 5масс.% от массы шихты. Анализ полученных микроструктур показал, что добавка меди и марганца в состав матричного сплава действительно способствует более равномерному распределению армирующей фазы по объему сплава, а максимально дисперсная структура синтезируется при условии добавления галоидной соли в состав шихты. Типичные структуры полученных образцов приведены на рисунке, результаты исследования их механических свойств – в табл.1.

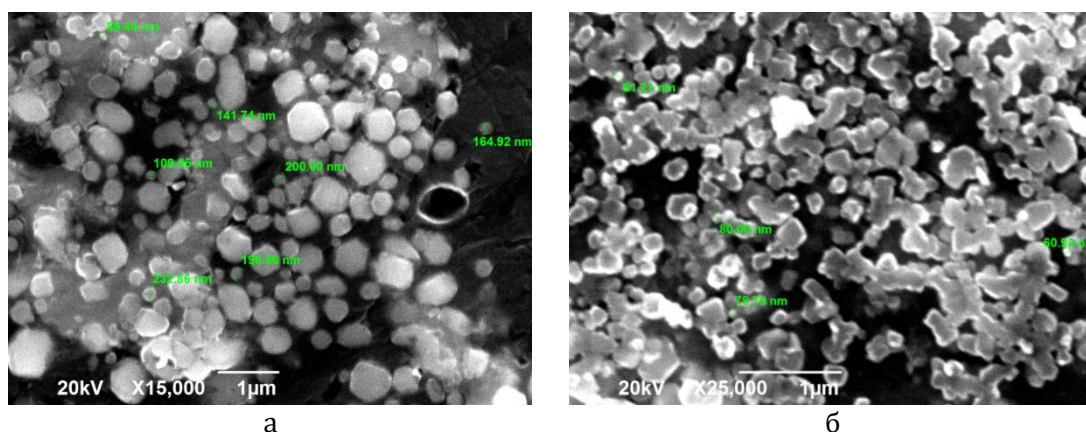


Рисунок Микроструктура образцов сплава (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC:
а – без добавки Na_2TiF_6 ; б – с добавлением 5% Na_2TiF_6 в шихту СВС

Табл.1. – Механические свойства композиционных сплавов

	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	σ_B [МПа]	δ [%]	ψ [%]	НВ [МПа]
(Al-5%Cu-2%Mn)- 10%TiC	97	188	8,6	13,3	960
(Al-5%Cu-2%Mn)- 10%TiC (с 5% Na_2TiF_6 в шихте СВС)	114	208	6,6	7,3	970

Очевидно, что комплексное легирование наноструктурного сплава Al-10%TiC медью и марганцем позволяет получить однородную ультра- и нанодисперсную структуру, характеризующуюся высоким уровнем прочностных свойств при сохранении достаточного запаса пластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 17-48-630695.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П.Амосов, А.Р. Луц, Е.И. Латухин, Изв. вузов. Цвет. Metallургия 1 (2016) 39-49.
- [2] Н.А. Белов, Материалы в машиностроении 2 (2010) 50-54.
- [3] Ф.И. Квасов, Алюминиевые сплавы типа дуралюмин, Metallургия, Москва, 1984.

ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ НА IN-SITU ПРОЦЕСС СВС НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Al-10%TiC, ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

А.Р. Луц, С.И. Шипилов, А.Д. Рыбаков

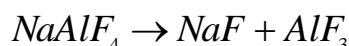
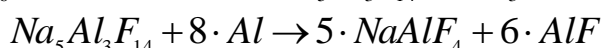
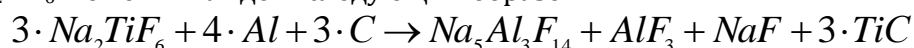
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», ул. Молодогвардейская, 244, г.Самара, 443100, Россия
alya_luts@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния добавок галоидных солей Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 в исходную СВС-шихту сверх ее стехиометрического состава при получении наноструктурного композиционного сплава Al-10%TiC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве.

Потребность промышленности в новых перспективных сплавах делает производство композиционных материалов одним из важнейших направлений развития современного материаловедения. В ряде работ ученых СамГТУ была показана возможность проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве для получения алюмоматричных композиционных сплавов, упрочненных керамической фазой карбида титана. Однако проблемой является наличие окисленных поверхностей компонентов порошковой шихты (титана и углерода) и, вследствие этого, затруднение прохождения синтеза.

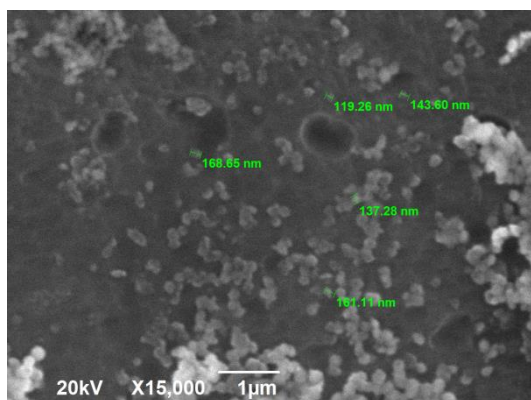
Первоначально проблема была частично решена за счет добавления традиционных флюсов, в частности, натриевого криолита Na_3AlF_6 . Однако при наблюдаемой активной реакции СВС в структуре сплавов оставались остатки непрореагировавшей шихты. Анализ механизма формирования сплава позволил сделать предположение: после ввода шихты в расплав, полноценная СВС-реакция проходит только по границам, в местах непосредственного соприкосновения шихты с расплавом алюминия; далее в этих местах образуется плотный карбидный слой (агломерат), не пропускающий жидкий алюминий вглубь, поэтому внутри остается непрореагировавшая СВС-шихта, фиксируемая затем на изломе. Решением этой проблемы является измельчение компонентов шихты.

Вместе с тем известно, что одним из наиболее эффективных приемов повышения дисперсности во многих СВС-процессах является использование различных соединений галоидных солей [1]. Применительно к процессу получения композиционного сплава Al-TiC, оптимальным является применение соединений Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 , которые помимо исполнения рафинирующей функции, также могут служить источником атомарного титана для синтеза дисперсной армирующей фазы вследствие невысокой температуры плавления (700-710°C). Феноменологически модель химической стадийности воздействия солей на примере Na_2TiF_6 может выглядеть следующим образом:

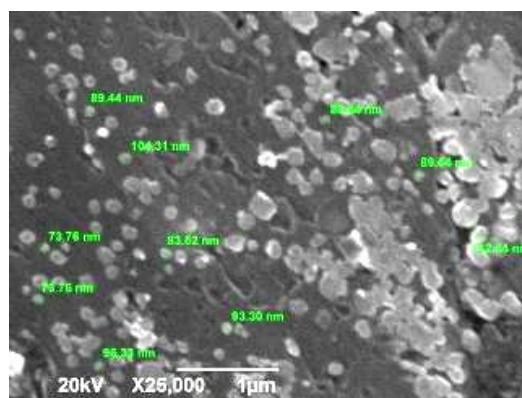


Таким образом, в продуктах реакции можно наблюдать и целевое соединение карбида титана, и рафинирующие соединения NaF, AlF_3 .

В ходе экспериментальных исследований было выявлено, что наиболее эффективным является добавление указанных солей не взамен части металлического титана в составе шихты, а сверх ее стехиометрического состава в количестве 10% от массы [2]. Кроме того, изучалось влияние данных солей на структурообразование композиционных сплавов, содержащих в своей основе легирующие добавки меди и марганца. На рисунках 1,2 приведены микроструктуры полученных образцов.

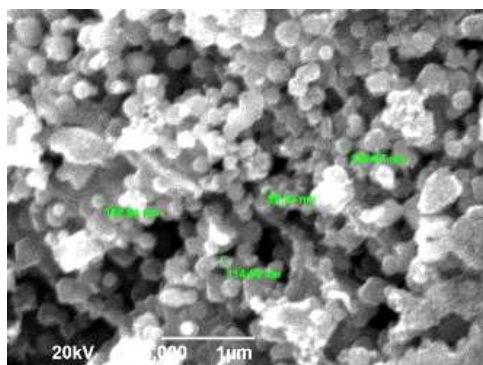


а

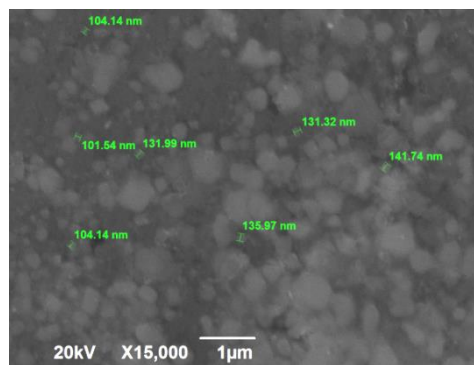


б

Рис. 1. Микроструктура образца Al-10%TiC, полученного на составе СВС-шихты:
а - (Ti + C) + 10%Na₂TiF₆; б - (Ti + C) + 10%K₂TiF₆



а



б

Рис. 2. Микроструктура образцов на основе составов СВС-шихты:
а - (Al-5%Cu)-10%TiC + 10%Na₂TiF₆, б - (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC + 10%Na₂TiF₆

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что добавление к составу СВС-шихты галоидных солей Na₂TiF₆ и K₂TiF₆ сверх стехиометрического состава шихты в количестве 10% позволяет увеличить дисперсность синтезируемых частиц карбида титана вплоть до ультра- и нанодисперсного уровня (90-180 нм). Этот же эффект сохраняется и при использовании в качестве основы сплава систем Al-5%Cu и Al-5%Cu-2%Mn, при этом средний размер частиц армирующей фазы составляет 40-150 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 17-48-630695.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П.Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев, Изв. вузов. Цветная металлургия 5 (2006) 9-22.
- [2] A.R. Luts, A.P. Amosov, A.A. Ermoshkin, Life Science Journal 11(12s) (2014) 570-575.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОМСКОМ НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ

Ю.М. Максимов

Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, Россия, Томск, проспект Академический, 10/3
combustion2005@yandex.ru

В настоящее время отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН состоит из четырех лабораторий и опытного производства.

В лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в гетерогенных системах исследования проводятся по двум направлениям: математическая кинетика неизотермического химического превращения в гетерогенных системах [1], численное моделирование высокоскоростных ударных явлений в инертных и реагирующих сплошных средах [2].

Развитый в лаборатории макроскопический подход описания физико-химических и структурных превращений при неизотермическом синтезе позволяет направленно проводить поиск оптимальных режимов получения конечных продуктов реакции с заданными свойствами.

В лаборатории новых металлургических процессов продолжаются исследования процессов азотирования сплавов, в том числе сложных, комплексных, в составе которых содержатся несколько нитридообразующих элементов. Детализирован механизм и закономерности их взаимодействия с азотом в режиме как естественной, так и вынужденной фильтрации активного газа. Осуществлен СВ-синтез широкого класса композиционных керамических материалов на основе нитридов. Разработан способ синтеза пористой композиционной керамики на основе β -сиалона [3], обладающий высокой коррозионной стойкостью. Полученные композиты проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессах деградации органических соединений и позволяют одновременно генерировать молекулярный водород. Полученные результаты перспективны для целей экологического катализа.

В лаборатории физической активации СВЧ впервые идентифицированы явления капиллярного микроконвективного перемешивания расплавленных частиц (конвекция Марангони) и капиллярного перераспределения расплавов на масштабе волны горения (градиентная фильтрация). Установлена роль указанных капиллярных эффектов в динамике горения и структурирования продуктов СВЧ [4].

На примере систем Ti-C, Ti-B, Ni-Al и др. впервые идентифицированы различные виды неравновесных излучений волны СВЧ – радиоволнового излучения в миллиметровом и сантиметровом диапазоне длин волн, мягкого рентгеновского излучения с энергией фотонов более 2 кэВ, эмиссию свободных электронов с энергетическим спектром до 100-150 кэВ, эмиссия мощных акустических автоколебаний частотой до 1 МГц. Полученные данные дают новое понимание кинетики СВЧ [5]. Разработаны новые энергосберегающие технологии СВЧ пористых матриц на основе интерметаллидов, бескислородных и оксидных соединений и порошков для целей фильтрации жидкостей и газов, беспламенного сжигания топлив, химической конверсии углеводородов, повышения эффективности радиотехнических и медицинских препаратов [6].

Использование разработанных порошков в качестве поглотителей электромагнитных волн позволяет снизить радиолокационную заметность, обеспечить биологическую защиту от влияния радиоизлучения [7].

Совместно с медицинскими учреждениями Сибири осуществляется программа работ по получению наноразмерных оксидных порошков методом механического синтеза и использование их для решения задач медицины и биологии [8].

В лаборатории гетерогенных металлических систем осуществлен синтез МАХ-фаз в системах Ti-Al-C, Ti-Si-C. Полученные МАХ-фазы предназначены для нанесения жаро-, износо- коррозионностойких покрытий на лопатки газотурбинных двигателей [9].

Впервые непосредственно в волне горения получены пигменты шпинельного типа с широкой цветовой гаммой в мелкодисперсном состоянии. Такие пигменты находят широкое применение в различных областях [10].

В совместной работе с ТПУ, ИСЭ СО РАН исследуется зажигание и горение многокомпонентных конденсированных систем мощным пучком электронов в вакууме. Показано, что под действием электронных пучков мощностью более 10^3 Вт/см² происходит изменение элементарного состава. Применение электронных пучков эффективно для получения неоднородных структур, отличающихся по глубине реакции, пористостью, фазовым составом.

В ИФПМ СО РАН исследован высокотемпературный синтез Ni₃Al под давлением с деформацией продукта синтеза. Высокотемпературная деформация повышает прочность и пластичность продуктов синтеза [11].

Активно проводятся исследования по СВС сплавов в ТГУ и НИИПММ.

В ОАО Сибирский химический комбинат, в филиале института совместно с ТНЦ СО РАН проводились исследования по разработке кальциетермической технологии производства РЗМ-сплавов для постоянных магнитов Fe-Nd-B. Разработанная технология позволила получать магнитные сплавы с остаточной индукцией $B = 1.3$ Тл [12].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макроскопическая кинетика механохимического синтеза, Смоляков В.К., Лапшин О.В. Томск, Изд-во института оптики атмосферы, 2011, -192 с.
- [2] Зелепугин С.А., Иванова О.В., Юношев А.С., Сильвестров В.В. Доклады академии наук 434, 5 (2010) 643-647.
- [3] Л.Н. Чухломина, К.А. Болгару, А.Н. Аврамчик, Огнеупоры и техническая керамика 1-2 (2013) 15-19.
- [4] Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Саламатов В.Г., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М. Физика горения и взрыва 6 (2007) 1-7.
- [5] Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов, В.Г. Саламатов, Физика горения и взрыва 45, 4 (2009) 121-127.
- [6] Yu.M. Maksimov, A.I. Kirdyashkin, V.K. Baev, A.N. Gushin, Advances in Science and Technology, 63 (2010) 297-301.
- [7] В.И. Итин, Е.П. Найден, Р.В. Минин и др. Способ получения порошка оксидного гексагонального ферримагнетика с W-структурой. Пат РФ 2391183, заявка 2008133923, 18.08.2008. Оpubл. 10.06.2010 Бюл. № 16.
- [8] А.А. Магаева, Е.П. Найден, А.Г. Першина и др. Известия вузов. Физика 56, 8/2 (2013) 224-226.
- [9] О.К. Лепаква, Н.И. Афанасьев, В.И. Итин. Физическая мезомеханика 2 (2016) 108-113.
- [10] Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий, А.Ю. Назарова и др. Способ получения керамических пигментов шпинельного типа. Пат РФ 2580542, заявка 2015108488, 11.03.2015. Оpubл. 10.04.2016 Бюл. 10.
- [11] Овчаренко В.Е., Наноматериалы 4 (2015) 43-48.
- [12] Современные технологии редкометалльной и редкоземельной промышленности / под ред. члена президиума РАН акад. Л.И. Леонтьева и докт. Хим. Наук В.И. Сачкова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 388 с.

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ТРУБНЫХ ЗАГОТОВОК СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

А.Ю. Малахов¹, И.В. Сайков¹, Л.Б. Первухин²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие ЦНИИЧермет, г. Москва.
sir.malahov2009@yandex.ru

В биметаллическом материале сочетаются свойства, которые невозможно получить в отдельном взятом металле или сплаве. В металлургической промышленности РФ используются различные методы создания такой металлопродукции. Существует четыре основных способа изготовления биметаллов: наплавка, сварка, литье и обработка давлением, которая включает в себя некоторые способы волочения, прессования, и прокатку.

Применение коррозионностойких слоистых композитов характеризуется высокой эффективностью и экономичностью: значительно сокращается расход легирующих элементов, снижается стоимость машин и механизмов, повышается ресурс их работы. Из этих материалов изготавливаются детали и конструкции, работающие в условиях низких и высоких температур и давлений, при воздействии различных агрессивных сред. Монометаллические трубы и втулки в химической, нефтяной, горнодобывающей и металлургической промышленности, в судостроении и других областях техники не удовлетворяют современным требованиям, так как имеют недостаточный ресурс работы в экстремальных условиях, поэтому все большее применение находят биметаллические заготовки.

Необходимо отметить, что сочетания таких материалов, как сталь-алюминий, сталь - тугоплавкий или жаропрочный сплав, углеродистая сталь-титан либо невозможно получить вышеперечисленными способами, либо прочность слоев и качество поверхности оказываются на очень низком уровне. Это связано с образованием даже в твердом состоянии при повышенных температурах хрупких соединений по линии контакта. Также вследствие большой разницы в температурах плавления и механических свойствах составляющих слоев биметалла, могут образовываться трещины и поры в менее пластичном материале пары. Поэтому актуальным является вопрос о совершенствовании существующих способов получения БТ, а также о создании новой перспективной технологии, позволяющей использовать энергию взрывчатых веществ (далее ВВ) для создания как готовых, так и передельных БТ.

Сваркой взрывом можно соединить между собой практически все металлы или сплавы, используемые в промышленности, с высокой прочностью соединения слоев. Как правило, прочность зоны соединения превышает прочность менее прочного металла или сплава.

Сваркой взрывом получают не только плоские, но и цилиндрические изделия [1-4]. Однако, проблемы получения СВ длинномерных изделий цилиндрической формы на сегодняшний день до конца так и не решены.

СВ можно получать как сплошные, так и полые биметаллические цилиндрические заготовки. Очевидным преимуществом плакирования сплошной заготовки перед плакированием полый является отсутствие необходимости в специальных мерах по предотвращению нежелательной деформации плакируемого компонента [5].

При изготовлении сплошной биметаллической цилиндрической заготовки трубу 2 (рисунок 1, а) устанавливают с зазором на стержень 1. Внутреннюю поверхность трубы и внешнюю поверхность стержня зачищают механическим способом и обезжиривают. На наружную поверхность трубы помещают заряд ВВ 4. Для центрирования трубы относительно стержня

используют специальные элементы 3. В вершине сборки устанавливается детонатор для инициирования ВВ. СВ обеспечивает прочное соединение элементов и позволяет производить их волочение для получения биметаллической проволоки, прокатку в пруток или трубу другого размера, а также непосредственно использовать в конструкциях. Толщина плакирующей трубы может колебаться в довольно широких пределах (0,5 – 15 мм), диаметр ее теоретически не ограничивается.

Для получения полых цилиндрических биметаллических заготовок используют схемы с внешним (рисунок 1, б) и внутренним плакированием поверхностей (рисунок 3, в и рисунок 4). При использовании схем, указанных на рисунке 1 (б и в) применяют специальный наполнитель 4, который может играть как роль подпорки для внутренней трубы при внешнем воздействии ВВ, так и может применяться в качестве передаточной среды б при инициировании внутреннего заряда.

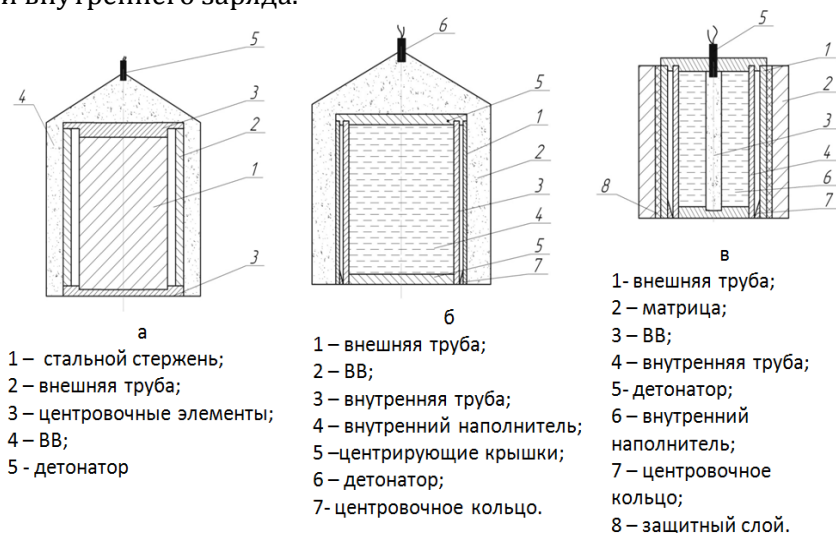


Рис. 1 – Схемы плакирования взрывом труб и стержней

Также для получения полых биметаллических труб СВ используют схемы, представленные на рис. 2.

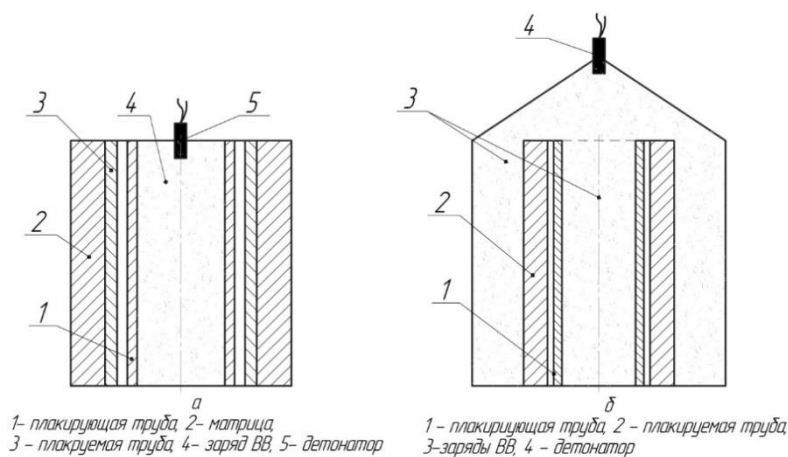


Рис. 2 – Схемы внутреннего плакирования труб

Схема внутреннего плакирования взрывом, представленная на Рис. 2, а применяется, в основном, для плакирования труб небольших размеров. Плакирующая труба 3 с помощью заряда ВВ 4 метается на плакируемую трубу 1, толщина которой чаще всего такая, что для уменьшения ее деформации необходимо при сварке применять специальную оправку (матрицу), воспринимающую часть нагрузки от взрыва заряда ВВ [6]. Имеются следующие недостатки схемы плакирования с использованием матрицы: 1. Недолговечность конструкции матрицы (в зависимости от мощности заряда ВВ), 2. Сложность извлечения трубы из матрицы после взрыва, 3. Дополнительный расход материала на изготовление оправки.

Следующая схема (Рис. 2, б) применяется для получения крупногабаритных трубных заготовок. Вместо матрицы в ней используется дополнительный заряд, расположенный на наружной поверхности плакируемой трубы. Основная сложность в реализации такой схемы заключается в обеспечении синхронности инициирования внутреннего и внешнего зарядов. В случае обгона одного заряда другим происходит потеря устойчивости процесса и как следствие изменение исходной формы заготовки или даже её разрушение.

По разработанной технологии были изготовлены следующие биметаллические трубные заготовки: сталь+титан (Рис. 3а), сталь+жаропрочный сплав (Рис. 3б), конструкционная сталь коррозионностойкая сталь (Рис. 3в).



Рисунок 3 – Полученные сваркой взрывом биметаллические трубные заготовки

На основании проведенных исследований установлено, что технология сварки взрывом обеспечивает получение соединения слоёв по всей длине цилиндрической заготовки (500 мм) «сталь Ст20+титан ВТ1-0», чистоту внутренней поверхности из титана (на уровне исходной), деформацию по диаметру в пределах не более 1 мм и структуру соединения с минимальным содержанием дискретных литых включений.

Также исходя из полученных результатов исследований зоны соединения биметаллических трубных заготовок и механических испытаний можно сделать вывод, что сваркой взрывом можно получать качественные двухслойные изделия цилиндрической формы с сочетанием слоев «жаропрочный сплав ЭК102/Н65В2МЦ и высокопрочная сталь ОХНЗМ» длиной 200 мм и «конструкционная сталь 37Г2Ф+ коррозионностойкая сталь 08Х18Н10Т» длиной 1 метр. Проведенный ультразвуковой контроль биметаллических образцов также показал, что соединение исходных материалов произошло на 100% уровне сплошности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01248 А

Литература

- [1] Корохов В.Г., Лавринев П.Г., Стрижак А.А., Созидательный взрыв, применение взрыва в сварке. Строительство и техногенная безопасность, 2007, № 18, с. 87-90;
- [2] Experimental and Interfacial Waveform investigation on Aluminum/Stainless Steel Composite Tube by Explosive Welding/ Wei Deng, Ming Lu, Xiaojie Tian, Ruxun Dai. Advances in Mechanical Engineering and its Applications (AMEA) Vol. 3, No. 2, 2013;
- [3] Bonding properties of interface in Fe/Al clad tube prepared by explosive welding/ SUN Xian-jun, TAO Jie, GUO Xun-zhong. Nonferrous Met. Soc. China 21(2011) 2175–2180;
- [4] Effect of explosive characteristics on the explosive welding of stainless steel to carbon steel in cylindrical configuration/ R. Mendes, J.B. Ribeiro, A. Loureiro. Materials and Design, 51 (2013) 182–192;
- [5] Крупин А.В., Соловьев В.Я., Шефтель Н.И., Кобелев А.Г., Деформация металлов взрывом. М.: Металлургия, 1975, 416 с.;
- [6] Захаренко И.Д., Сварка металлов взрывом. Мн.: Наука и техника, 1990, 205 с.

СВС – МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$

П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
gorsh@ism.ac.ru

Из анализа литературных данных следует, что оптимальное содержание оксида циркония в оксиде алюминия, обеспечивающее наиболее высокие эксплуатационные свойства, находится в интервале 5-15%. При этом ZrO_2 не образует растворов с Al_2O_3 и выделяется в отдельную фазу. Для увеличения твердости и прочности оксидной матрицы в систему добавляли Cr_2O_3 , образующий непрерывный ряд твердых растворов: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$.

В работе исследованы закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литых оксидных композиционных материалов ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$) на примере горения систем термитного типа: $\text{CrO}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al} + \alpha (\text{ZrO}_2)$ под давлением инертного газа. Подобраны оптимальные условия по управлению процессом горения и синтезом целевого оксидного материала заданного состава и микроструктурой.

Для синтеза литых оксидных композиционных материалов ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$) использовали две схемы химического превращения: 1 – горение с добавлением в исходную смесь оксида циркония и 2 – горение с добавлением в исходную смесь элементного циркония (восстановителя).

Во время горения конечные продукты (интерметаллидная и целевая оксидная фазы) получаются в жидкофазном состоянии и после охлаждения и кристаллизации легко отделяются друг от друга.

Для расчета соотношения исходных реагентов использовали следующую схему химического превращения: $\text{M}_1 (\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{Al} = 3\text{CrAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3) + \alpha \text{M}_2 (\text{ZrO}_2)$, где $\alpha = (\text{M}_2 / (\text{M}_1 + \text{M}_2)) \times 100\%$.

Термодинамические расчеты, проведенные по программе «Термо», показали, что при $\alpha = 0$, температура горения составляет 3878К, а при увеличении до $\alpha = 30\%$ - снижается до 3368 К. Понижение температуры горения связано с тем, что оксид циркония не восстанавливается алюминием и ведет себя как инертное вещество. В результате расходуется энергия на его растворение, что приводит к снижению температуры горения. При этом происходит снижение скорости горения и уменьшение прироста давления в реакторе.

Выход оксидной фазы превышает расчетные данные, что объясняется наличием в оксидном слитке недовосстановленного Cr_2O_3 , а по расчету он должен был весь восстановиться.

В оксидном слитке присутствуют включения металлической фазы, что объясняется малым временем «жизни» расплава при сжигании небольших (до 30г) масс исходных смесей. Увеличение содержания «горячей» составляющей (CrO_3 / Al) и массы смеси (до 1500г) привело к увеличению времени «жизни» расплава и значительному уменьшению содержания металлической фазы в целевом оксидном материале.

В результате проведенных исследований по вариации соотношения алюминия и циркония, повышению температуры горения и массы исходных смесей, подобраны оптимальные условия по управлению процессом горения и синтезом целевого оксидного материала заданного состава и микроструктурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №16-08-00499.

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ХРОМА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ.

П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, О.М. Милосердова

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

yu_group@ism.ac.ru

Эксплуатация современной техники осуществляется в условиях высоких нагрузок, интенсивного износа, воздействия высокой температуры и агрессивных сред. Для увеличения ресурса машин и механизмов необходимо использовать тугоплавкие, высокотвердые и износостойкие материалы, такие как карбиды и бориды хрома, титана, а также композиционные материалы на их основе. Как правило, карбидную и боридную керамику изготавливают методами порошковой металлургии в высокотемпературных установках.

Для создания данных материалов и их промышленного производства наиболее широко используют методы плавления и высокотемпературной консолидации (спекание и горячее прессование) из смесей металлического порошка и чистых порошков бора или сажи в вакууме при температурах 1800-2200 °С.

Данная работа направлена на разработку нового подхода к получению высокотвердой литой тугоплавкой керамики на основе карбидов и боридов хрома с использованием метода СВС-металлургии. Вместо нетехнологичного CrO_3 в качестве хромосодержащего агента выбран CaCrO_4 .

СВС-металлургия является одним из базовых вариантов СВС, использующим для синтеза литой тугоплавкой керамики, композиционных материалов и сплавов высокоэнтальпийные смеси оксидов металлов, активный восстановитель и неметаллы (углерод, бор, кремний или их оксиды). Температура горения таких смесей превышает 3000–3500К, что дает возможность получать тугоплавкую керамику, композиционные материалы и сплавы в литом виде, а также формировать литые изделия и наносить защитные покрытия.

Для исследований были выбраны 2 схемы химического превращения для получения карбидов и боридов хрома заданного состава.

1. $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{C} \Rightarrow \downarrow\text{Cr}_x\text{C}_y + \uparrow(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$, где количество углерода (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ; \downarrow - металлическая фаза, \uparrow - оксидная фаза.

2. $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B} \Rightarrow \downarrow\text{Cr}_x\text{B}_y + \uparrow(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$, где количество бора (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 ; \downarrow - металлическая фаза, \uparrow - оксидная фаза.

На основе термодинамических расчётов были определены исходные смеси для синтеза литых материалов. Эксперименты проводили в реакторах объемом 3,5 л. при начальном давлении азот 5 МПа. Масса смеси составляла от 15 до 100 г. Проведенные эксперименты показали, что при рассчитанных $n\text{C}$ и $n\text{B}$ все смеси горят, в процессе синтеза происходит разделение металлической и оксидной фаз, слитки легко отделяются друг от друга. Результаты анализов полученных продуктов показали: в первой серии экспериментов целевой продукт (металлический слиток) состоит из карбида хрома и тройного карбида Cr_2AlC (Рис. 1.а), что свидетельствует об участии углерода в окислительно-восстановительной реакции; во второй серии – целевой продукт состоит из боридов хрома и незначительного количества не прореагировавшего алюминия (Рис. 1.б). Увеличение массы исходной смеси и использование высокоэнтальпийной добавки позволяет значительно улучшить качество целевого продукта.

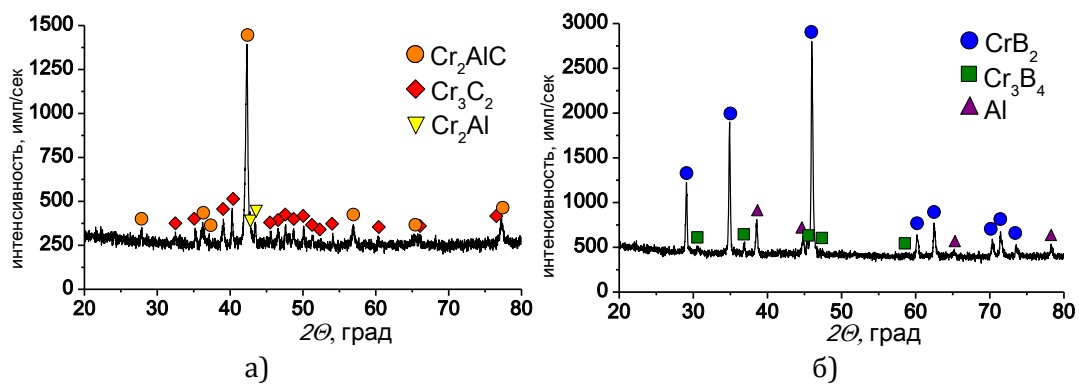


Рис. 1. Фазовый состав продуктов полученных:
 а) по схеме 1 на получение Cr_3C_2 ; б) по схеме 2 на получение CrB_2 .

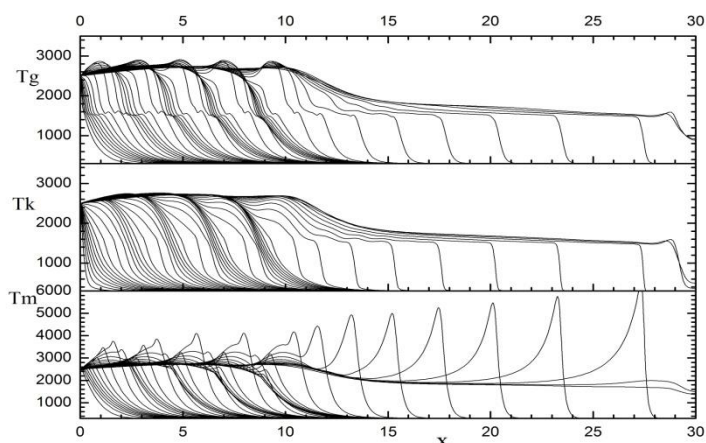
ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ ФРОНТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Н.И. Озерковская¹, К.Г. Шкадинский^{1,2}

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Рассматривается математическая модель процесса экзотермического химического превращения высококалорийной смесевой системы в условиях воздействия центробежных сил. Процесс исследуется на примере пористого термитного состава $3\text{NiO} + (2+\alpha)\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + (3-\alpha)\text{Ni} + \alpha\text{NiAl}$ в тугоплавком цилиндрическом стакане. Модель рассматривается в одномерном приближении. Здесь из-за высоких температур образуются расплавленные продукты, которые при воздействии центробежных сил приходят в движение и воздействуют на процесс горения. Отличие предложенной модели состоит в ее “сквозном” описании процесса, в ней учитываются процессы горения, плавления, сепарации. Из-за громоздкости она не приводится. В центрифуге по мере перемещения фронта синтеза меняется расстояние от фронта до оси вращения, следовательно, меняется воздействие центробежной силы и горение имеет квазистационарный характер. Учитывая существование разнообразных термитных составов с различными энергетическими и макрокинетическими характеристиками, мы варьировали значения определяющих параметров с целью выяснения их влияния на процесс горения. В сообщении представлены интересные результаты математического моделирования. Одним из них являются переходные процессы при воздействии центробежных сил. После зажигания устанавливается квазипериодический режим горения, качественно похожий на пульсирующий режим горения безгазовых составов. Характеристики пульсаций (период колебаний и амплитуда) медленно меняются под воздействием увеличения центробежных сил. Затем резко горение переходит на квазистационарный режим. Переход осуществляется буквально на одном периоде колебания. Однако колебания фронта здесь имеют нелинейный релаксационный характер и их пространственные характеристики существенно превышают толщину фронта. На рис. представлено пространственно-временное распределение полей температур различных групп сред смесевых составов: газа, керамики и металла. Модель допускает температурную неоднородность состава.



В докладе обсуждаются вопросы нелинейной динамики фронта СВС и исследуется влияние центробежных сил на структуру фронта и скорость его распространения.

Исследование проводилось при поддержке гранта РФФИ № 15-03-01986.

СИНТЕЗ ОДНОФАЗНЫХ УЛЬТРОТУГОПЛАВКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТАНТАЛА

Е.И. Пацера¹, В.В. Курбаткина¹, Е.А. Левашов¹, С.А. Воротыло¹, Н.А. Кочетов²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский проект, 4

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
patsera_yevgeniy@mail.ru

Карбиды HfC, TaC и ZrC обладают высокой температурой плавления, коррозионной стойкостью, твердостью и стойкостью к испарению под действием излучения. Как правило, твердые растворы имеют более высокую твердость и термическую стабильность по сравнению с элементами их образующими. Однако чрезвычайно высокая температура плавления этих материалов затрудняет их получение с использованием традиционных технологий порошковой металлургии. Поэтому в работе исследована возможность получения твердых растворов методом СВС самораспространяющегося. Показано влияние режимов механического активирования на фазовый состав и структуру и исходных реагентов и продуктов синтеза в системах Ta-Zr-C и Ta-Hf-C.

Механическая активация проводилась в планетарной мельнице АИР-0.015 и Активатор 2S. Исследовано влияние условия обработки смесей: время, соотношение массы шаров и материала, скорости вращения барабанов, последовательность загрузки компонентов, среда активирования. Теплоту сгорания активированной шихты определяли на быстродействующем калориметре сжигания. Порошки карбидов получали измельчением продукта в шаровой вращающейся мельнице. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа. Микроструктуру и химический состав образцов изучали методами СЭМ и ЭДС.

При механическом активировании частицы Ta деформируются в чешуйки, в которые внедряются более мелкие частицы C и Zr, после чего происходит образование агломерированных гранул размером 200-300 мкм. Увеличение времени МА приводит к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению его ОКР, что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии. Исследование влияния среды МА (воздух, аргон, вакуум) показали, что СВС- продукт представляет из себя однофазный карбид (Ta,Zr)C с содержанием примесей менее 3%. При синтезе из реакционных смесей, полученных в бескислородной атмосфере, образуются три фазы TaC, ZrC и (Ta,Zr)C. Определены режимы МА СВС, обеспечивающие получение 100% однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C с параметром решетки $a = 0.4488$ нм, что соответствует 15 ат.% ZrC в двойном карбиде без следов ZrO₂.

Механическое активирование реакционных смесей Ta-Hf-C проводили в центробежных планетарных мельницах с разной скоростью вращения барабанов. Повышение скорости вращения барабана в 3,5 раза привело к уменьшению размера ОКР на порядок, а степень микродеформации решетки увеличила в 1,5-2 раза. Экспериментально установлено, что при T₀ менее 550 К инициировать СВС реакцию в МА смеси активированной при 678 об/мин не представляется возможным. Только после МА при максимальной скорости вращения удалось реализовать процесс горения. Раздельное активирование приводит к увеличению доли примесных оксидов. В результате был получен практически однофазный карбид с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC. Содержание примесного оксида гафния не превышало 1 %.

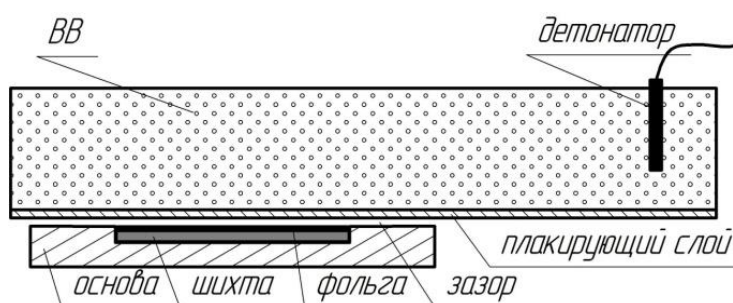
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках мероприятия «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» по научному проекту № 17-79-10173 «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез однофазных ультротугоплавких карбидов различной стехиометрии в системе Ta-(Zr,Hf)-C».

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ СВС-СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Л. Первухина, И.В. Сайков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
opervukhina@mail.ru

На основании исследований условий прохождения термохимического синтеза в процессе ударно-волнового нагружения [1, 2] предложен принцип получения композиционного материала сталь-керамика-сталь. Сваркой взрывом производится герметизация и компактирование неактивированной шихты между слоями металла. Далее путем нагрева сварной заготовки в печи осуществляется термохимический синтез порошка. Экспериментальная проверка была проведена с использованием шихты 80 % вес. (Ti+C) + 20 % вес. Ni и листовой стали. Для одновременной герметизации СВС-состава и его компактирования в стальной основе выполнялось углубление, в которое помещалась шихта (Рис.1). Для предотвращения инициирования СВС и выноса шихты в зазор её поверхность накрывали слоем фольги. Режим сварки взрывом выбирался, таким образом, чтобы исключить инициирование СВС при сварке взрывом. Качество сварки полученной заготовки подтверждено ультразвуковым контролем сплошности соединения. Термообработка заготовки осуществлялась в печи при температурах 800°C и 1100 °С.



а)

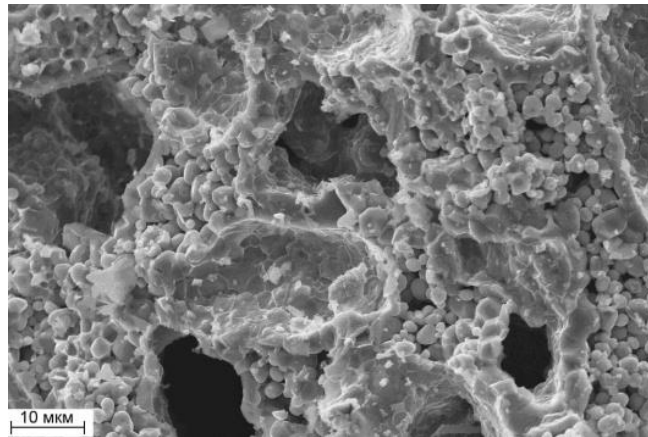


б)

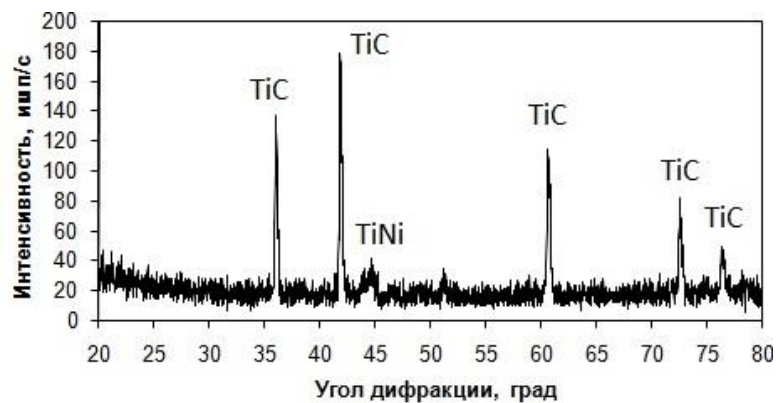
Рис.1. Схема экспериментальной сборки (а) и общий вид заготовки после герметизации шихты сваркой взрывом (б).

Температуры 800°C оказалось недостаточно для прохождения процесса синтеза. После термообработки 1100°C была получена регулярная пористая структура, состоящая из зерен карбида титана распределенного в матрице никеля. Структура одинакова по всему сечению компакта. Размер зерен карбида титана 1-3 мкм.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что карбид титана является основной фазой продуктов реакции (Рис. 2б). На дифрактограмме фиксируются также пики никелида титана, что свидетельствует о повышении реакционной активности шихты



а)



б)

Рис.2 Металлокерамический слой, полученный при нагреве заготовки в печи до 1100°C: структура (а) и дифрактограмма (б)

Твердость керметного слоя TiC-Ni составила порядка 600 HV. Следует отметить, что хотя достигнута полная герметизация слоя кермета в стали, соединение на контактной границе кермет-сталь не регулярное, что связано с выделением газовой фазы в процессе синтеза. Это требует дальнейших исследований и применения составов с минимальным газообразованием.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Особенности инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ударно-волновым воздействием / Сайков И.В., Первухин Л.Б., Рогачев А.С., Первухина О.Л., Григорян А.Э // Ползуновский вестник. – 2009. – № 4. – 185- – 190.
- [2] Комбинирование СВС и ударно-волнового компактирования для получения композиционных материалов / М. И. Алымов, Л. Б. Первухин, А. С. Рогачев, О. Л. Первухина, И. В. Сайков // Письма о материалах. – 2014. – Т. 4, № 3(15). – С. 153–158.

СОЗДАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ БОРИДНО-СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТВЕТСТВЕННЫХ УЗЛОВ РКТ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОТОКОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГАЗА

Ю.С. Погожев¹, А.Ю. Потанин¹, И.В. Яцюк¹, В.И. Вершинников²,
С.И. Рупасов¹, Е.А. Левашов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
vspogozhev@mail.ru

Создание нового поколения космических транспортных систем ставит перед собой ключевую научную задачу поиска новых материалов, стойких к окислению при температурах свыше 2000°C, а также к воздействию высокоэнтальпийного газового потока, в том числе содержащего абразивные частицы. Такие материалы весьма перспективны для применения в гиперзвуковых транспортных средствах [1,2] с острыми кромками крыла и обтекателя, а также в космических аппаратах в области критической части сопловых блоков твердотопливных двигательных установок. В настоящее время для этих целей в качестве конструкционных материалов используются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), оксидная керамика и материалы на основе карбида и нитрида кремния. Однако температура эксплуатации таких материалов ограничена 1600°C [3]. Весьма перспективным является использование твердых, сверхтугоплавких материалов с температурой плавления свыше 2000-3000°C [4], к классу которых относятся композиты на основе боридов циркония ZrB_2 , обладающие высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью и термостойкостью. Однако главным преимуществом композитов на основе ZrB_2 является высокая теплопроводность, сравнимая с таковой для ряда металлических материалов, что обеспечивает быстрый отвод тепла от поверхности контакта с потоком окислительного газа. При высокотемпературном окислении боридов на их поверхности формируется защитный слой из B_2O_3 , который эффективно препятствует диффузии кислорода вглубь материала [5-7]. Однако при температурах свыше 2200°C начинается интенсивное испарение B_2O_3 , что приводит к разрушению защитного слоя, для обеспечения целостности которого прибегают к легированию кремнийсодержащими соединениями, например, SiC , $MoSi_2$, $ZrSi_2$ [5,6,8]. Это приводит к формированию при окислении стабильного защитного слоя из боросиликатного стекла [9]. Наличие B_2O_3 способствует эффективному залечиванию различного рода дефектов в виде микротрещин и пор, неизбежно образующихся в защитном слое в процессе его эксплуатации [10].

Такие высокотемпературные композиции на боридно-силицидной основе весьма перспективны для создания реальных теплонагруженных элементов не только в качестве конструкционных материалов, но и для создания эффективной системы защиты изделий РКТ из УУКМ от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии.

Эффективным способом защиты теплонагруженных изделий из УУКМ является формирование на их поверхности гетерофазных защитных покрытий, например, методом шликерного осаждения (наплавления или пропитки) с использованием порошкового прекурсора. Существует довольно большое количество методов получения гетерогенных порошковых композиций, однако наиболее предпочтительным для синтеза порошков высокотемпературных соединений является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11-12], технологической разновидностью которого является магнийтермический синтез с восстановительной стадией в СВС- реакторе. При этом продуктом горения является пористый спек, который в последствии легко

подвергается дроблению, классификации и химической отмывке. Кроме того, не мало важным фактором является возможность использования гораздо более дешевого оксидного сырья для синтеза высокотемпературной порошковой керамики по технологии магнийтермического СВС.

Настоящая работа посвящена изучению процесса получения гетерофазного порошкового прекурсора на основе $ZrB_2/ZrSi_2/MoSi_2$ при варьировании химического состава по технологии магнийтермического восстановления в режиме горения. Кроме того, в работе проведены комплексные материаловедческие исследования, включающие изучение химического и фазового составов, морфологии, дисперсности, структуры и свойств, как полученного порошкового прекурсора. Для изучения стойкости к высокотемпературному окислению синтезированной керамики в интервале температур 1200-1600°C из полученного порошкового прекурсора методом горячего прессования были изготовлены компактные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown, W.E. Lee. American Ceramic Society Bulletin, 91 (2012) 22–29.
- [2] J. Cotton. Advanced materials and processes, (2010) 26-28.
- [3] J.F. Justin, A. Jankowiak. AerospaceLab, 3 (2011) 1-11.
- [4] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy. The Electrochemical Society Interface, (2007) 30-36.
- [5] D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi. J. Am. Ceram. Soc. 7 (2006) 2320–2322.
- [6] SQ Guo, Kagawa Yutaka, Nishimura Toshiyuki, Tanaka Hidehiko. Scripta Mater., 58 (2008) 579–582.
- [7] P.R. Taleghani, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, G.H. Borhani, R. Vafaei. Powder Technology, 254 (2014) 241–247.
- [8] W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan, P.L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Vander Biest. Scripta Mater., 57 (2007) 317–320.
- [9] W.C. Tripp, H.C. Graham. J. Electrochem. Soc., 118, 7 (1971) 1195–1199.
- [10] P. Ritt, R. Sakidja, J.H. Perepezko. Surf. Coat. Technol. 206, 19–20, (2012) 4166–4172.
- [11] Concise Encyclopedia of Combustion Synthesis: History, Theory, Technology, and Products, ed by I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev, Elsevier, 2017, 466 p.
- [12] A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. Combustion for Material Synthesis. – Taylor & Francis Group, 2015, 424 p.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГОРЕНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

К.Б. Подболотов, А.Т. Волочко

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь
kirilbor@gmail.com

Для получения высокоплотных спеченных материалов на основе корунда необходимо применять или высокие температуры спекания (до 1750°C), или использовать различные добавки, позволяющие активировать процесс спекания и снижать за счет этого температуру и изотермическую выдержку [1-3].

В исходном порошке оксида алюминия (технический глинозем или электроплавленный корунд) обычно имеются примеси в количестве до 1,0%. Такое количество примесей не вызывает образования заметного количества жидкой фазы, и Al_2O_3 спекается в твердой фазе путем диффузии. Однако, если в исходную шихту ввести некоторое количество добавок некоторых соединений, то температуру спекания можно снизить на 150-200°C и более. Среди добавок, заметно влияющих на спекание оксида алюминия, необходимо отметить TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 и различные стеклообразующие добавки, представляющие собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава [1-6].

В последнее время наиболее эффективным методом снижения температуры спекания корундовой керамики является модифицирование ее эвтектическими составами различных систем (например, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$; $MnO-Al_2O_3-TiO_2$; $MnO-TiO_2$ или комплексных добавок, включающих эвтектическую смесь и оксиды магния, иттрия, титана, циркония) [7-8]. При этом достигается снижение температур обжига до 1500-1600°C, а введение добавок оксидов магния, иттрия, циркония позволяет подавлять процессы рекристаллизации и регулировать прочностные характеристики.

При этом синтез самих добавок предусматривает многостадийную технологию и включает стадии помола и обжига при высоких температурах. Применение метода синтеза горением растворов сокращает время и энергетические затраты на синтез, кроме того, позволяет получить материал в наноразмерном диапазоне.

Целью работы является синтез эвтектических добавок для спекания корунда методом горения растворов и исследование их влияния на свойства корундовой керамики.

Исследования проводились для составов в системах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (Тэвт = 1350°C); $MgO-SiO_2$ (Тэвт = 1300°C); $MnO-TiO_2$ (Тэвт = 1290°C); $MnO-SiO_2$ (Тэвт = 1251°C); $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ (Тэвт = 1140°C); $MnO-Al_2O_3$ (Тэвт = 1530°C); $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ (Тэвт = 1300°C); $ZnO-SiO_2$ (Тэвт = 1432°C); $ZnO-TiO_2$ (Тэвт = 1418°C); $CaO-Al_2O_3$ (Тэвт = 1350°C); $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (Тэвт = 1400°C); $CaO-TiO_2-SiO_2$ (Тэвт = 1350°C); $BaO-SiO_2-Al_2O_3$ (Тэвт = 1122°C); $BaO-SiO_2$ (Тэвт = 1372°C); $BaO-TiO_2$ (Тэвт = 1320°C); $FeO-Al_2O_3$ (Тэвт = 1310°C); $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ (Тэвт = 1080°C); $FeO-Al_2O_3$ (Тэвт = 1178°C); $FeO-TiO_2$ (Тэвт = 1330°C); $MnO-B_2O_3$ (Тэвт = 940°C); $Al_2O_3-B_2O_3$ (Тпл = 1550°C); $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ (Тпл = 1500°C).

Для синтеза использовались в качестве окислителя – нитраты соответствующих металлов, восстановителя – глицин или карбамид, а также оксиды титана и кремния, борная кислота. Все компоненты взвешивались с точностью до 0,1 г, смешивались в планетарной мельнице в водной среде и полученные растворы (или суспензии) помещались в печь нагретую до 500°C в термостойких стаканах. После завершения синтеза, полученные порошки измельчались и проводили исследования фазового состава и ДСК/ТГ.

Как показали данные ДСК/ТГ для завершения процессов фазообразования и удаления органических примесей необходимо прокаливания полученных материалов при температурах 800-1000°C. После прокаливания, порошки использовались в качестве добавок для спекания корундовой керамики.

Для исследования влияния добавок на спекания использовался порошок электрокорунда марки М1 в который вводили 2,5% добавки и смешивали в планетарной мельнице в водной среде. После обезвоживания добавлялся пластификатор – водный раствор ПВА и осуществляли прессование при 80МПа. Обжиг производился в печи с воздушной атмосферой при температурах 1350-1550°C со скоростью подъема 300°C/ч и выдержкой при максимальной температуре 1ч. После обжига, на полученных образцах, проводилось определение плотности и прочности при трехточечном изгибе.

Исследование образцов корундовой керамики, полученной с применением синтезированных эвтектических добавок, показало, что достижение плотности 90% и более от теоретической возможно уже при температурах обжига 1350°C. При этом прочность при изгибе составляет 80–130МПа.

При температурах 1450–1550°C получены значения плотности более 95% от теоретической и прочности 180–260МПа. Наилучшими характеристиками обладали материалы, полученные с применением добавок систем: MnO-B₂O₃, MnO-SiO₂ и FeO-TiO₂ при Тобж = 1450°C; MnO-SiO₂, MnO-SiO₂-Al₂O₃, ZnO-SiO₂-Al₂O₃, ZnO-TiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-TiO₂-SiO₂, BaO-SiO₂-Al₂O₃, BaO-TiO₂, FeO-Al₂O₃, FeO-SiO₂-Al₂O₃, FeO-Al₂O₃, Al₂O₃-B₂O₃ при Тобж = 1550°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Л. Балкевич. Техническая керамика /В.Л. Балкевич // Стройиздат.- М.: 1984. - 256 с.
- [2] Е.С. Лукин. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров // Огнеупоры и техническая керамика. - 1999.- №9. - С. 10-12.
- [3] Е.С. Лукин. Прочная корундовая керамика с пониженной температурой спекания / Е.С. Лукин [и др.]/Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - №10. - С. 2-5.
- [4] В.В. Смирнов. Структура и прочность корундовой керамики с добавками, содержащими компоненты с низким поверхностным натяжением. / В.В.Смирнов, Н.Т. Андрианов, Е.С.Лукин // Огнеупоры. - 1994. - №11. - С. 14-18.
- [5] В.Я. Шевченко. Техническая керамика / В.Я.Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
- [6] В.Я. Шевченко, Введение в техническую керамику / В.Я.Шевченко. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
- [7] Ю.К. Непочатов, Е.В. Маликова, П.М. Плетнев, А.А. Богаев. Влияние комплексных добавок на спекание и броневые свойства корундовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – № 10, 2013. – С.15–19.
- [8] Н.А. Макаров. Особенности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками // Стекло и керамика. –№ 4, 2006.- С. 16-18.

СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УПОРЯДОЧЕННОМ РАСПОЛОЖЕНИИ КРУПНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИСХОДНЫХ ЗАГОТОВКАХ

М.А. Пономарев, В.Э. Лорян

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
map@ism.ac.ru

Синтез материалов с определённой макро- и микроструктурой – одна из основных задач решаемых в практике СВС. В настоящей работе уделено внимание особенностям регулирования макроструктуры продукта СВС и структуры его порового пространства за счёт упорядоченного расположения компонентов в объёме исходных прессованных заготовок из реакционных порошковых смесей. Синтез пористых материалов происходил в модельных гетерогенных порошковых системах с упорядоченным расположением частиц крупнодисперсного компонента, которое достигалось применением метода последовательного порционного прессования тонких слоёв порошка [1,2]. Основные закономерности, структурного упорядочения в пространственном расположении компонентов порошковых смесей, присущих данному методу, выявлены в экспериментах по одностороннему уплотнению модельных систем из монодисперсных твёрдых гранул (сферической формы, $d=1\text{мм}$) [3] и модельных бидисперсных и более сложных по дисперсному составу смесей – Ti+2B и Ti+Al в формообразующих матрицах-прессформах с различным поперечным сечением. Крупнодисперсным компонентом были – порошок титана Ti(s) в виде крупнодисперсных гранул (частицы сферической формы, $d_1\approx 290\text{мкм}$, полученные методом плазменного распыления сплава титана ВТ6) и тот же порошок титана с гранулами плакированными слоем алюминия (частицы сферической формы, $d_1^*\approx 320\text{мкм}$). Мелкодисперсным компонентом смесей – аморфный бор (размер частиц $d_b=0,2-6\text{ мкм}$), алюминий марки АСД4, порошок титана марок ПТС, ПТМ с частицами дендритного строения Ti(di) (мелких фракций - $d_{d1}\approx 120\text{мкм}$, $d_{d2}\approx 100\text{мкм}$, $d_{d3}\leq 40\text{мкм}$). Моделировалось уплотнение в тонком слое смеси (толщиной H) в прессформах с диаметром D ($D/d_1\gg 1$; $H/D\ll 1$). Структурное упорядочение крупнодисперсных частиц в образцах проявлялось через немонотонность зависимости плотности от их массы. В максимумах плотности в монослоях образцов достигалась структура из крупнодисперсных компонентов с преобладанием упорядоченных фрагментов, подобных тетраэдрической регулярной укладке из идеальных шаров.

В структурированных образцах из смесей Ti(s)+2B, Ti(s)+Al, запрессованных в кварцевые формы, осуществлялся синтез в режиме теплового взрыва или горения. Макроструктура конечного продукта TiB₂ имеет вид полых макрогранул (размер гранул превышает d_1 на 20-30%) соединённых друг с другом. Внутри каждой гранулы – макропора (размер макропора меньше d_1 на 20-30%). В структуре порового пространства продукта синтеза пространственное расположение макропор наследует первоначальное структурированное расположение исходных частиц Ti(s). В смесях с титаном двух типоразмеров (Ti(s)+2B)+(Ti(di)+2B), – химическая реакция между мелкодисперсным титаном и бором формировала слой боридной матрицы вокруг крупных гранул титана Ti(s) и, одновременно, играла роль «тепловой печи», вызывая плавление и вступлению в реакцию гранул титана при растекании возникшего расплава по порам матрицы (Рис. 1). Стадийность в протекании синтеза способствует формированию композитной структуры материала вокруг макропор. Расположение макропор в материале соответствует упорядоченному расположению исходных частиц Ti(s). Аналогичную макроструктуру имеет материал синтезированный из смесей с плакированными частицами титана (Ti(s)+Al)+(Ti(di)+2B). В продукт синтеза можно выделить четыре основных масштаба в размере пор [1]. Пористая структура и микроструктура материала, а также типичные тубулярные и пластинчатые структуры на поверхности макропор приведены на Рис. 2.

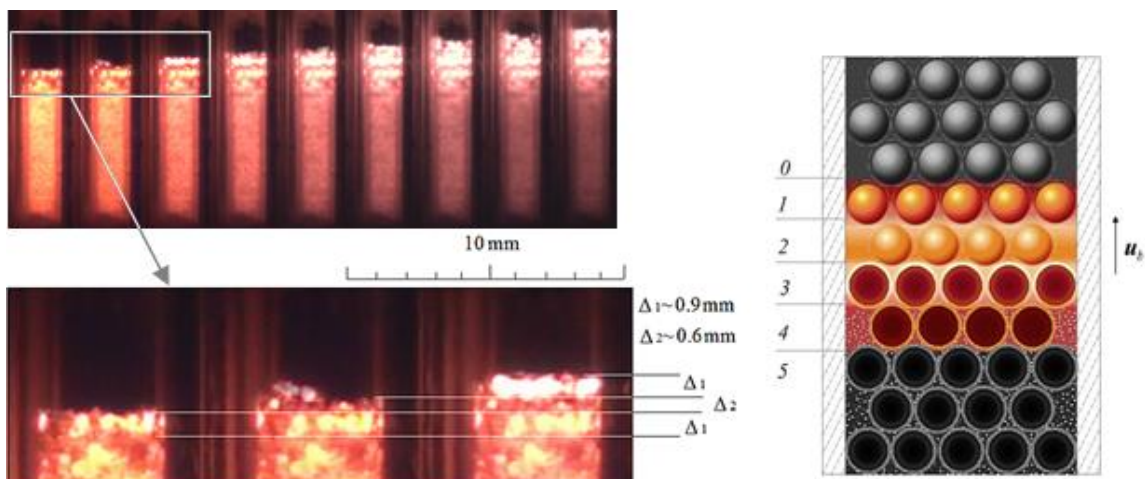


Рис.1. Видеокадры (0,08 сек/кадр) горения образца $0,6(\text{Ti}(\text{s})+2\text{B}) + 0,4(\text{Ti}(\text{d}2)+2\text{B})$ и иллюстрация горения при расположении гранул слоями: 0-1 – прогревающийся монослой; 1-2 – реакция бора с мелким титаном; 2-3 – растекание расплава $\text{Ti}(\text{s})$ и реагирование с матрицей; 3-5 – формирование окончательной структуры.

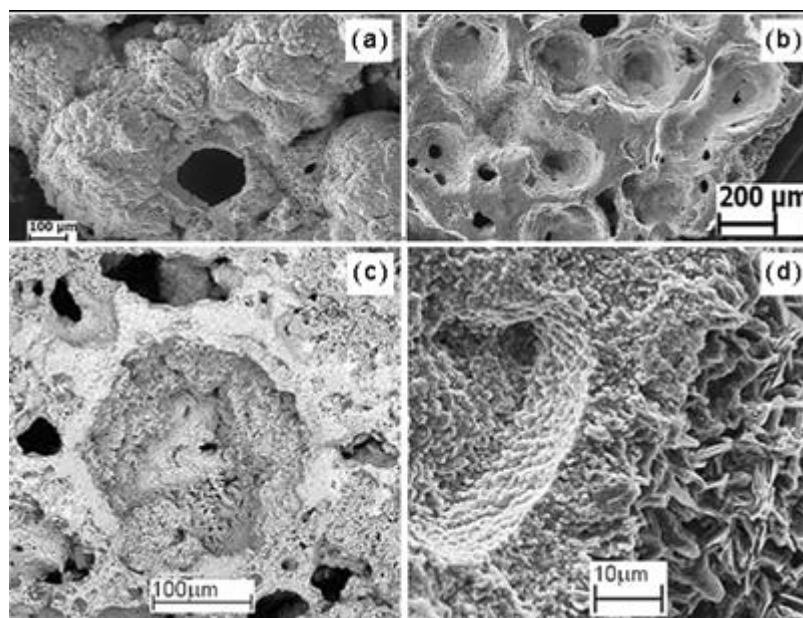


Рис.2. Структура продукта (смеси $\text{Ti}(\text{s})+2\text{B}$ - (a,b) и $2(\text{Ti}(\text{s})+2\text{B})+0,8(\text{Ti}(\text{d}1)+2\text{B})$ - (c,d)): (a) гранулы (скол); (b) структура из макропор; (c) - макропора и поры среднего размера; (d) - макропора (справа); скол матрицы (центр); пора среднего размера (слева).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ponomarev M.A., Loryan V.E., Merzhanov A.G. Uniaxial Compression of Ti, B, and T-B Powders: Structurization in Case of Spherical Ti Particles, *Self_Prop.High_Temp. Synth.* 2012, vol. 21, no.1., pp. 51–54. DOI: 10.3103/S1061386212010116.
- [2] M. A. Ponomarev, V. E. Loryan, A. S. Shchukin, and A. G. Merzhanov SHS in Preliminary Structured Compacts: II. Ti-2B and Ti-Al Blends, *Int. J. Self_Prop.High_Temp. Synth.*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 202–209.
- [3] Ponomarev M.A., Loryan V.E. Self-ordering of balls in compressed thin layers *Self_Prop.High_Temp. Synth.* 2016, vol. 25, no.1, pp. 43–49.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ДИБОРИДА МАГНИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

А.Ю. Потанин¹, Д.Ю. Ковалев², Н.Ю. Хоменко², Е.А. Левашов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
a.potanan@inbox.ru

Наноструктурированная керамика на основе диборида магния MgB_2 , обладающая эффектом сверхпроводимости, является перспективной для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода и неона, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п. [1]. Отсутствие фазовых переходов в данном материале, малый удельный вес, относительно низкая стоимость, простота производства по сравнению с металлооксидной керамикой и прочностные характеристики позволяют использовать его в целом ряде технических решений [2].

Разработка эффективной технологии производства керамики на основе MgB_2 является актуальной задачей [3]. Одной из таких технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую чистоту конечных продуктов.

Методом времяразрешающей дифракции исследована динамика фазообразования диборида магния при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме теплового взрыва. Показано, что фаза MgB_2 появляется без образования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику образования MgB_2 , является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева шихтовой смеси 150–200 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего реакция $Mg + 2B = MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO на уровне 5 %. Температура теплового взрыва составляет 1100 °С. При скорости нагрева 30–50 град/мин на поверхности магния вырастает сравнительно толстая оксидная пленка, которая тормозит растекание расплава и сдвигает на 8–9 сек начало реакции образования MgB_2 . Продукты синтеза содержат MgB_2 и до 15 % MgO . Температура теплового взрыва составляет 1020 °С.

Механоактивационная обработка смеси изменяет кинетику процесса образования MgB_2 , значительно увеличивает временной интервал одновременного существования Mg и MgB_2 и снижает температуру начала реакции.

Легирование такими металлами, как Cu , Zn и Ag приводит к образованию промежуточных интерметаллидов на основе Mg , что в свою очередь препятствует синтезу и формированию MgB_2 , и приводит к образованию MgB_4 . При введении добавки Al удалось получить однофазный твердый раствор на основе диборида магния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70013 «мол_а_мос».

ЛИТЕРАТУРА

[1] A.L. Ivanovskii, Band structure and properties of superconducting MgB_2 and related compounds, Phys. Solid State, 2003. vol. 45, no. 10, pp. 1829–1859.

- [2] A.I. Golovashkin, High-temperature superconducting ceramics, *Sov. Phys. Usp.*, 1987. vol. 30, no. 8, pp. 659–670.
- [3] I. Zlotnikov, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Processing of dense bulk MgB₂ superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005. vol. 25, no. 15, pp. 3517–3522.

СВС ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ И БИОАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ

А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

a.potantin@inbox.ru

Перспективным направлением в современной медицинской технике является функционализация поверхности металлических имплантатов путем создания композиционных покрытий, обладающих достаточным уровнем механических свойств, биосовместимостью, биоактивностью, а также антибактериальным эффектом [1]. Перспективным направлением инженерии поверхности является технология импульсного электроискрового осаждения (ИЭО), которая позволяет создать адгезионно-прочный слой в результате сплавления материалов электрода и подложки в дуге импульсного разряда. Важной задачей при разработке ИЭО покрытий является получение исходных электродов с гомогенным распределением металлических и неметаллических компонентов, решение которой обеспечит получение качественных функциональных покрытий, упростит процессы осаждения и повысит их воспроизводимость и производительность.

Возможности технологии электроискрового осаждения могут быть существенно расширены посредством использования композиционных керамических электродов, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. СВС-технология обеспечивает получение высокоплотной однородной структуры, обладающей механическими, термическими и электрическими свойствами, необходимыми для использования данных видов материалов в технологии электроискрового осаждения. СВС метод позволяет гомогенно распределить функциональные наноразмерные добавки, вводимые в небольших количествах (<5 %). Синтез электродного материала с содержанием наноразмерных антибактериальных добавок (Ag и Mg) позволит достичь антибактериального и стерилизационного эффекта при сохранении биоактивных свойств ИЭО покрытий [3].

По технологии СВС-компактирования в системе Ti-C-Ca₃(PO₄)₂-Co/Fe-Mg-Ag были получены керамические электроды с различным содержанием металлической связки на основе Co, а также материалы с Fe связкой для последующего электроискрового осаждения биоактивных покрытий [4-6]. Применение механического активирования (МА) исходной смеси позволило уменьшить размер структурных составляющих и повысить гомогенность распределения компонентов, как в реакционной шихте, так и в синтезируемых компактных продуктах. В результате интенсивной пластической деформации образуются композиционные гранулы со слоистой наноразмерной структурой. Микроструктура смеси после МА представляет собой чередующиеся вытянутые слои Ti и Co/Fe толщиной 2-3 мкм, между которыми равномерно распределена прослойка из смеси порошков Ca₃(PO₄)₂, C, Ag и Mg толщиной менее 500 нм. Установлено, что при введении кобальта или железа происходит измельчение зеренной структуры электродных материалов, улучшается массоперенос с электрода на подложку, что приводит к увеличению содержания в покрытии Ca, P и Ag. Полученная компактная керамика состояла из связанного каркаса округлых зерен нестехиометрического карбида титана TiC_{0,5}-TiC_{0,6} с равномерно распределенной по границам зерен фазой фосфата титана Ti₃PO_(x) и локальными выделениями оксида кальция CaO. Добавка кобальта привела к формированию комплексного фосфида CoTiP и интерметаллида TiCo, а в случае с железной связкой – фосфида FeTiP и интерметаллида TiFe. Введение антибактериальной добавки в виде серебра и магния привело к формированию фазы твердого раствора на основе серебра состава AgMg_x, где x = 0,12 ÷ 0,14. Конечные ИЭО покрытия, полученные при использовании электрода с Ag и Mg включения на основе

серебра размером 20-200 нм равномерно распределены на поверхности и по толщине покрытия.

Работа была выполнена в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 16-08-00525).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, I.V. Sukhorukova, Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, 2015, 159-188.
- [2] E.A. Levashov, A.G. Merzhanov, D.V. Shtansky, Galvanotechnik, 9 (2009) 2102-2114.
- [3] D.V. Shtansky, I.V. Batenina, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, et al., Appl. Surf. Sci., 285 (2013) 331-343.
- [4] A.Y. Potanin, E.A. Levashov, Y.S. Pogozhev, et al., Ceram. Int., 41 (2015) 8177-8185.
- [5] A.N. Sheveyko, O.S. Manakova, E.I. Zamulaeva, et al., Surf. Coatings Technol., 302 (2016) 327-335.
- [6] N.V. Litovchenko, A.Yu. Potanin, E.I. Zamulaeva, et al., Surf. Coatings Technol., 309 (2017) 75-85.

РОЛЬ СТАНДАРТИЗАЦИИ В ИННОВАЦИОННЫХ РАЗРАБОТКАХ СВС

В.К. Прокудина, И.П. Боровинская, В.Э. Лорян

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Стандартизация – это деятельность, направленная на разработку и установление требований, норм, правил и характеристик по отношению к объектам стандартизации (продукция, процессы и услуги) путем разработки технической документации (ТД), содержащей необходимые и достаточные данные для обеспечения каждой стадии жизненного цикла продукции и удовлетворения требований потребителей. Термин СВС по определению, данному (одному из трех) А.Г. Мержановым, означает «самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию полезных продуктов». В связи с этим, как только СВС стал выходить «из пробирки» на уровень практического применения, участие стандартизации в инновационных СВС разработках стало просто необходимым.

Первый документ – Технические условия (ТУ) на нитрид бора гексагональный СВС был разработан в ОИХФ АН СССР и введен в действие в 1979 году. Начиная с этого времени и до настоящего, только в ИСМАН было разработано более 350 комплектов ТД. Самый бурный рост пришелся на период существования МНТК «Термосинтез», когда разработкой инновационной продукции и ТД для нее занимались не только в ИСМАН, но и в других организациях, входящих в МНТК. Показана зависимость количества разработанной ТД в ИСМАН по годам.

Инновационные разработки СВС направлены на создание следующих основных видов продукции: порошки в качестве конечных продуктов и как сырьевые материалы, прессованные и спеченные заготовки из твердых сплавов и керамики, готовые изделия. Минимально необходимая ТД для этих разработок, включает документы по трем направлениям: технология получения продукции с использованием нестандартного оборудования, методики испытаний продукции, описание самой продукции (технические условия – ТУ, паспорта и пр.). Приводятся конкретные примеры продукции и разработанных для нее документов. Приводятся также пакеты документации по этапам жизненного цикла и процедуре сертификации для продукции СВС производственно-технического назначения и товаров народного потребления (на при мере фильтров для питьевой воды).

Так как в технологии СВС на основной ее операции, на синтезе, используется нестандартное оборудование – сосуды, работающее под давлением, опытное СВС оборудования является одним из наиболее важных объектов стандартизации. В этом направлении было получено важное техническое решение. Это решение касается исключения из Правил Госгортехнадзора сосудов, работающих под давлением в режиме СВС. Согласно этим Правилам все сосуды под давлением свыше 0,07 МПа подлежат регистрации в органах Госгортехнадзора, что влечет за собой контроль и надзор со стороны инспектирующих органов, значительно усложняющий процедуру ввода в эксплуатацию и саму работу с реакторами СВС.

В докладе отражены новейшие изменения в законодательстве по вопросам стандартизации. Так, с 1 апреля 2017г. Ростехрегулирование - Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (ранее Госстандарт) ввело в действие новый ГОСТ 2.114-2016 – один из основных нормативных документов на продукцию машино- и приборостроения разрабатываемую по ЕСКД. В связи с тем, что продукция СВС является немашиностроительной (а химической, металлургической и пр.), ее можно разрабатывать по этому ГОСТу с некоторыми допущениями, касающимися оформления. Так, для немашиностроительной продукции разрешается: 1) обозначение ТУ оставить на основе

классификатора продукции – ОКП, как и раньше, 2) печатать ТУ не обязательно на бланках по ЕСКД. Для продукции СВС в 2000г. были выделены две серии кодов ОКП (Общероссийский классификатор продукции, ОК 005-93, том 1 /М. Из-во стандартов, 2000г.): 17 9800 - 17 9829 Порошки и спеки соединений цветных металлов по технологии СВС (карбидов, боридов, нитридов, гидридов и прочих соединений) и 19 8400 - 19 8442 Изделия с использованием твердосплавных элементов по технологии СВС (прессованные, спеченные, литые, экструдированные).

29 июня 2015г. введен Закон «О стандартизации в Российской Федерации». № 163-ФЗ, который касается создания национальной системы стандартизации, согласованной с международной. К основным документам этой системы, которые важны для СВС, относятся: стандарты организаций, в том числе ТУ, а также документы по государственному оборонному заказу (товары, работы, услуги), которые, а авторы очень надеются на это, придется разрабатывать по технологии СВС в будущем.

ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ИНЕРТНОГО ГАЗА: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

О.С. Рабинович, П.С. Гринчук, А.И. Малиновский

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси

Горение гранулированных систем является новым направлением в технологии СВС [1-3]. Перспективность таких систем связана с отсутствием зон жидкого расплава между гранулами и с высокой проницаемостью по отношению к фильтрации газа.

Пределы горения гранулированных систем – важный практический вопрос. В работах [4-6] показано, что в СВС-системах предел горения при определенных условиях носит перколяционный характер. В этом отношении гранулированные системы представляют собой почти идеальные объекты: гранула состоит из монотоплива; вследствие достаточно большого размера её сгорание сопровождается значительным тепловыделением; вблизи концентрационного предела время сгорания гранулы мало по сравнению со временем, необходимым для инициирования соседних частиц. О перколяционной природе предела горения гранулированных смесей свидетельствует ряд экспериментальных данных [1-3]. В [3] обнаружено сильное влияние продувки газа на скорость распространения волны горения в гранулированной системе Ti-C вблизи концентрационного предела горения.

В настоящей работе предложена модель горения гранулированной системы в условиях продувки инертным газом. Необходимо отметить, что до настоящего времени перколяционная модель горения в СВС-системах с продувкой (фильтрацией) газа не рассматривалась. В предлагаемой модели дискретные горючие частицы-гранулы случайным образом распределены в проницаемой сплошной среде. Горючие гранулы рассматриваются как точечные объекты. Допустимость такого рассмотрения можно обосновать тем, что в реальных гранулированных смесях, разбавленных инертными частицами, при концентрации топлива, близкой к предельной, частицы топлива расположены достаточно редко, так что их диаметр много меньше среднего расстояния между гранулами. Предполагается, что время сгорания частицы мало по сравнению со временем, за которое температурное поле, создаваемое этой частицей, иницирует горение другой соседней частицы. При этом условии можно считать сгорание частицы мгновенным, а температурное поле, создаваемое ею, представить в виде решения нестационарного уравнения теплопроводности (1) (в безразмерном виде) для точечного мгновенного источника (2).

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \bar{u}_T \nabla \theta = \Delta \theta, \quad (1); \quad \theta = \frac{1}{8(\pi \tau)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(x - u_T \tau)^2 + y^2 + z^2}{4\tau} \right] \quad (2)$$

В уравнении (2) координаты отсчитываются от центра гранулы, u_T – скорость распространения теплового импульса в эффективной пористой среде. В качестве масштаба температуры принят адиабатический разогрев системы при некоторой числовой концентрации горючих гранул n , которой соответствует единичная безразмерная концентрация; пространственным масштабом является среднее расстояние между гранулами при их безразмерной концентрации, равной 1.

В работах [4-6] показано, что при низкой температуре иницирования частицы (гранулы) θ_{ini} , для систем со случайным расположением частиц топлива этот предел можно рассматривать как перколяционный порог для задачи перекрывающихся сфер. Такими «сферами иницирования» являются температурные зоны, возникающие при сгорании одной либо нескольких частиц, и ограниченные изотермой с температурой иницирования, имеющей максимальную площадь. Однако расчет температурного поля, создаваемого сгоревшей частицей, по формуле (2), показывает, что для обычных температур

инициирования такой механизм горения в чистом виде не реализуется – максимальный размер зоны инициирования меньше среднего расстояния между частицами. Как правило, зажигание гранулы соседней частицей (или несколькими частицами) происходит на фоне предварительного прогрева гранулы тепловым полем, создаваемым большим количеством удаленных от неё частиц. При таком прогреве температурное поле зажигающей частицы может быть значительно менее интенсивным.

В условиях фильтрации инертного газа через содержащую горючие частицы пористую среду «сфера инициирования» отдельной частицы трансформируется в поверхность, близкую по форме к эллипсоиду, вытянутому в направлении фильтрации (рис.1).

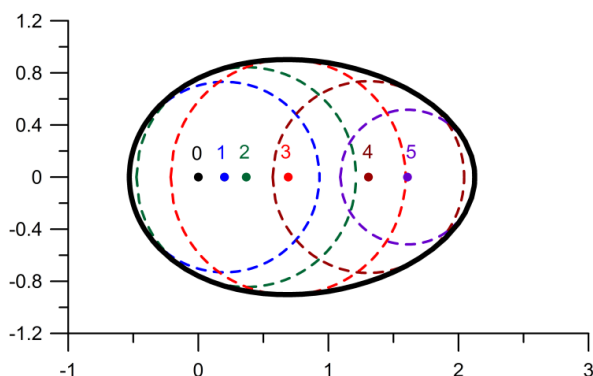


Рис. 1. Сечение области инициирования вдоль направления фильтрации.

$$\theta_{ini} = 0.1, U_T = 5.0.$$

0 – положение инициирующей частицы;
1,2,3 – центры сфероидов инициирования в последовательные моменты времени; соответствующие сфероиды показаны пунктирными линиями.

Как можно показать, используя решение (2) уравнения энергии для одной частицы, в результате трансформации области инициирования, вызванной фильтрацией газа, эффективный объем этой области увеличивается, что приводит к снижению концентрационного предела горения. Рис. 2 качественно иллюстрирует эту ситуацию.

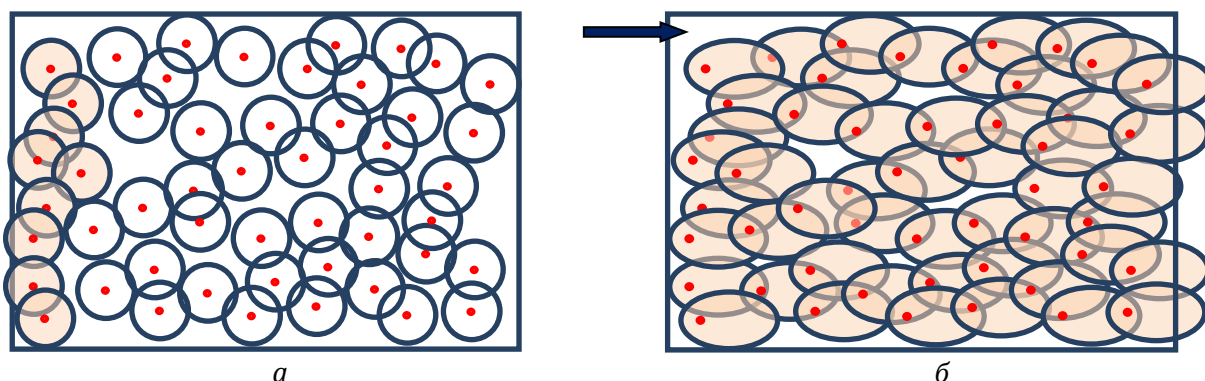


Рис. 2. Возникновение перколяционного кластера горения при фильтрации инертного газа. а – отсутствие перколяционного кластера, образованного областями инициирования, $U_T = 0$; б – перекрытие областей инициирования при фильтрации газа (каждая частица, за исключением крайнего левого ряда, попадает в область инициирования другой частицы).

На основе предложенной выше модели в работе проведено численное моделирование горения гранулированной системы при различных концентрациях горючих частиц и скоростях продувки инертного газа. Расчеты проводились в вытянутом прямоугольном параллелепипеде с размерами 40x20x20 или 50x30x30 (в безразмерных единицах), число горючих частиц в рассмотренных ансамблях составляло от 3000 до 9000. При решении использовались граничные условия зеркальной симметрии.

Результаты расчетов для значений скорости продувки газа $U_T = 0, 0.5, \text{ и } 5.0$ приведены на рисунке 3а,б,в, соответственно.

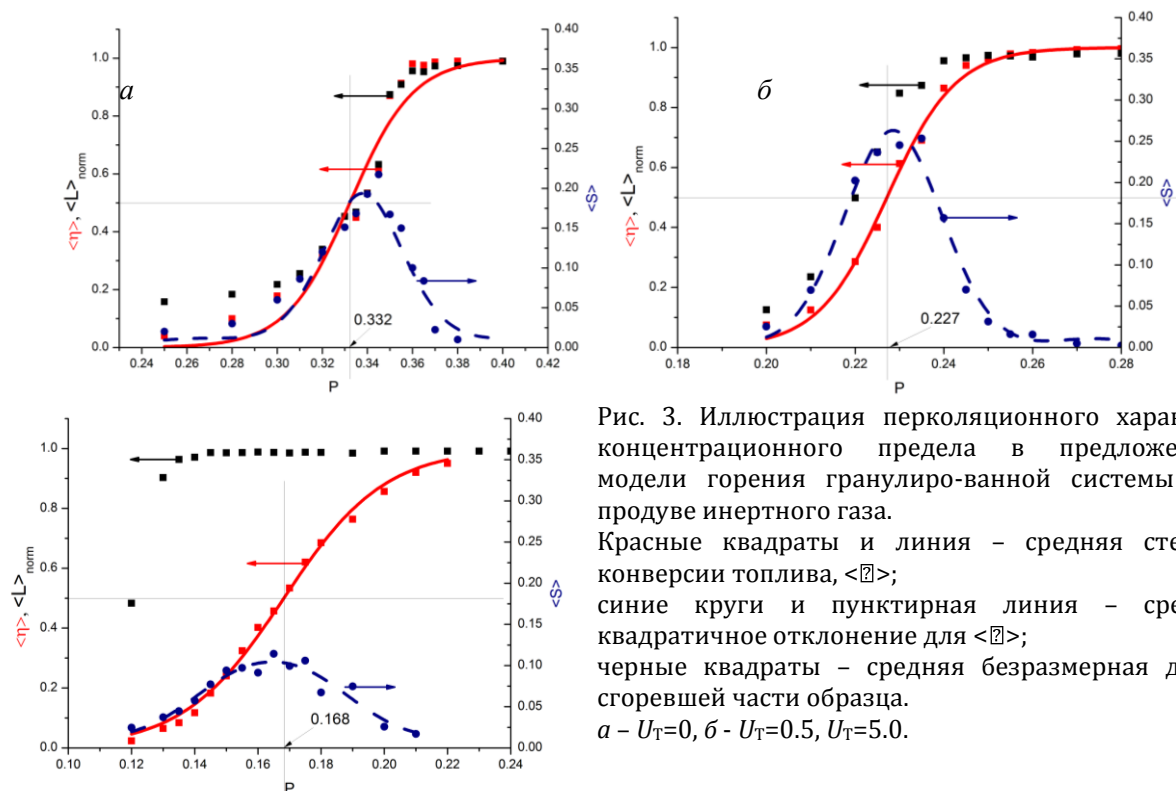


Рис. 3. Иллюстрация перколяционного характера концентрационного предела в предложенной модели горения гранулиро-ванной системы при продуве инертного газа. Красные квадраты и линия – средняя степень конверсии топлива, $\langle \eta \rangle$; синие круги и пунктирная линия – среднее квадратичное отклонение для $\langle \eta \rangle$; черные квадраты – средняя безразмерная длина сгоревшей части образца. а – $U_T=0$, б – $U_T=0.5$, $U_T=5.0$.

Из рисунка 3б следует, что при высоких скоростях продувки инертного газа горение распространяется в виде «языков» или «пальцев», поскольку прогорание образца по всей длине происходит при степенях конверсии значительно меньших 1.

Результаты, полученные с помощью рассмотренной модели горения гранулированной системы, позволяют предложить эффективных способ управления технологическим СВС-процессом путем продувки через слой частиц инертного газа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р. А. Кочетков. Экспериментальное исследование горения "безгазового" гранулированного состава $Ti + 0.5 C$ в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. –2013.– №5.– С. 55-63.
- [2] Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, С.Г. Вадченко. Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$) // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т.52. – №6. – С .51-59.
- [3] Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа // Химическая физика. – 2017.– Т .36.– № 9 (в печати).
- [4] O.S. Rabinovich, P.S. Grinchuk, B.B. Khina, A.V. Belyaev. Percolation Combustion: Is It Possible in SHS? // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 11 (3) (2002) 257–270.
- [5] O.S. Rabinovich, P.S. Grinchuk, N.A. Kochetov, A.S. Rogachev. Percolation Phenomena in Heterogeneous Combustion of Condensed Mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 15 (1) (2006) 17–32.
- [6] П.С. Гринчук, О.С. Рабинович, А.С. Рогачев, Н.А. Кочетов. Быстрая и медленная моды распространения фронта горения в гетерогенных системах // Письма в ЖЭТФ 84 (1) (2006) 13-17.

ОСОБЕННОСТИ РАСТЕКАНИЯ РАСПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО УГЛЕРОДУ ПРИ СВС: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, Н.В. Сачкова, Е.В. Илларионова

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

rogachev@sm.ac.ru

Взаимодействие частиц Ti с углеродом в режиме СВС - сложный процесс, включающий плавление титана, растекание расплава по углероду, растворение углерода в расплаве и образование твердого карбида титана TiC. Важная роль растекания под действием капиллярных сил при горении смесей Ti+C была показана в работе [1], динамика этого процесса и взаимосвязь со скоростью горения рассмотрена в работе [2]. Экзотермическая реакция включает стадии растворения углерода в расплаве титана и роста кристаллического продукта. Исследования «закаленных» волн СВС показали, что образование кристаллических зерен TiC происходит одновременно с впитыванием расплава в слой углеродного реагента, окружающий частицы титана [3]. Несмотря на значительное количество исследований, макрокинетические механизмы начальных стадий взаимодействия титана с углеродом остаются малоизученными. Как известно, расплав титана имеет нулевой угол смачивания в контакте с углеродом и должен распределяться по поверхности углерода в виде тонкого слоя. Но при контакте образуется карбид титана, температура плавления которого (3300 К) намного выше температуры плавления титана (1911 К). До настоящего времени нет прямого ответа на вопрос, происходит ли зарождение и рост слоя твердого продукта позади фронта растекания или же продукт образуется на периметре контакта, что приводит к режиму реакции с автоторможением.

В данной работе представлены результаты экспериментального моделирования взаимодействия частиц титана с углеродом в условиях, приближенных к условиям волны СВС. Частица титана помещалась на тонкую пластинку графита, которая нагревалась в вакууме импульсом электрического тока до температур, превышающих точку плавления титана. Процесс регистрировался методом скоростной микровидеосъемки, образующееся пятно растекания и реакции исследовалось методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.



Рис. 1. Растекание частицы Ti по поверхности стеклографита (сканирующая электронная микроскопия) с одновременным образованием зерен продукта.

Результаты показали, что зерна TiC зарождаются по периметру растекания, но при этом они не образуют сплошного карбидного слоя, а разделены промежутками – «каналами», по которым происходит растекание новых порций образующегося расплава. На рис. 1 видно, что слой продукта образуется еще до того, как микрокапля расплава полностью растеклась. При этом расплав титана не покрывает всю поверхность слоя карбида, а уходит в промежутки между зернами (не исключено, что каналы для растекания титана образуются

также под слоем карбида, на границе с углеродом). Таким образом, непосредственный контакт жидкого титана с углеродом сохраняется до конца реакции, что обеспечивает высокую скорость взаимодействия. Аналогичное явление обнаружено и для других переходных металлов (Zr, Hf, Nb и др.); оно может быть использовано для создания защитных слоев на углеродных материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант 16-03-00592 «Реакционное растекание высокотемпературных расплавов в двумерных и трехмерных системах безгазового горения».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.М. Шкиро, И.П. Боровинская Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом. ФГВ, 1976, т.12, №6, с.945-949.
- [2] Е.А. Некрасов, Ю.М. Максимов, А.С. Зиатдинов, А.С. Штейнберг Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах. ФГВ, 1978, т.14, №5, с.26-32.
- [3] А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А.Г. Мержанов Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор. ДАН, 1987, т.297, № 6, с.1425-1428.

СВС КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С КАРКАСОМ ИЗ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 И МАТРИЦЕЙ ИЗ ТИТАНА

А.М. Рябов, Е.И. Латухин, Д.А. Майдан, В.А.Новиков

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

evgelat@yandex.ru

Перспективным является использование МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 для получения композиционного материала с матрицей из титана. Такой композит может обладать не только высокой жаропрочностью и низкой плотностью, но и хорошей механической обрабатываемостью. Получить такой материал можно по одностадийной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в которой не требуется больших затрат энергии на получение керамического пористого каркаса и расплавление металла.

Для исследования взаимодействия расплава титана и продуктов синтеза использовали брикеты шихты СВС массой 20 г, отпрессованные в пресс-форме диаметром 40мм. Опыты проводили в атмосфере воздуха, прессование усилием 100Н прикладывали непосредственно после синтеза. При размещении брикета из порошка титана между двумя брикетами шихты $3Ti+1,25Si+2C$ происходило расплавление титана за счёт тепловыделения при синтезе Ti_3SiC_2 . Установлено, что брикеты из порошка титана массой более 15г не расплавляются, массой от 8 до 15 г расплавляются и частично впитываются в пористые продукты синтеза. На рисунках 1 и 2 представлены сколы образцов, полученные при массе брикета из порошка титана массой 7г.



Рис. 1.Общий вид скола поперёк волн горения после пропитки.

Из рис. 1 можно видеть, что пропитка была произведена на всю глубину каркаса. Распределение расплава титана по границе контакта с каркасом из Ti_3SiC_2 равномерное. Известно [1, 2], что синтез МАХ-фазы в воздушной среде приводит к образованию на поверхности оксидно-нитридных плёнок толщиной 2-3 мкм, в которых отсутствует МАХ-фаза. Пропитка пористых продуктов синтеза расплавом титана существенно изменила структуру полученного материала.

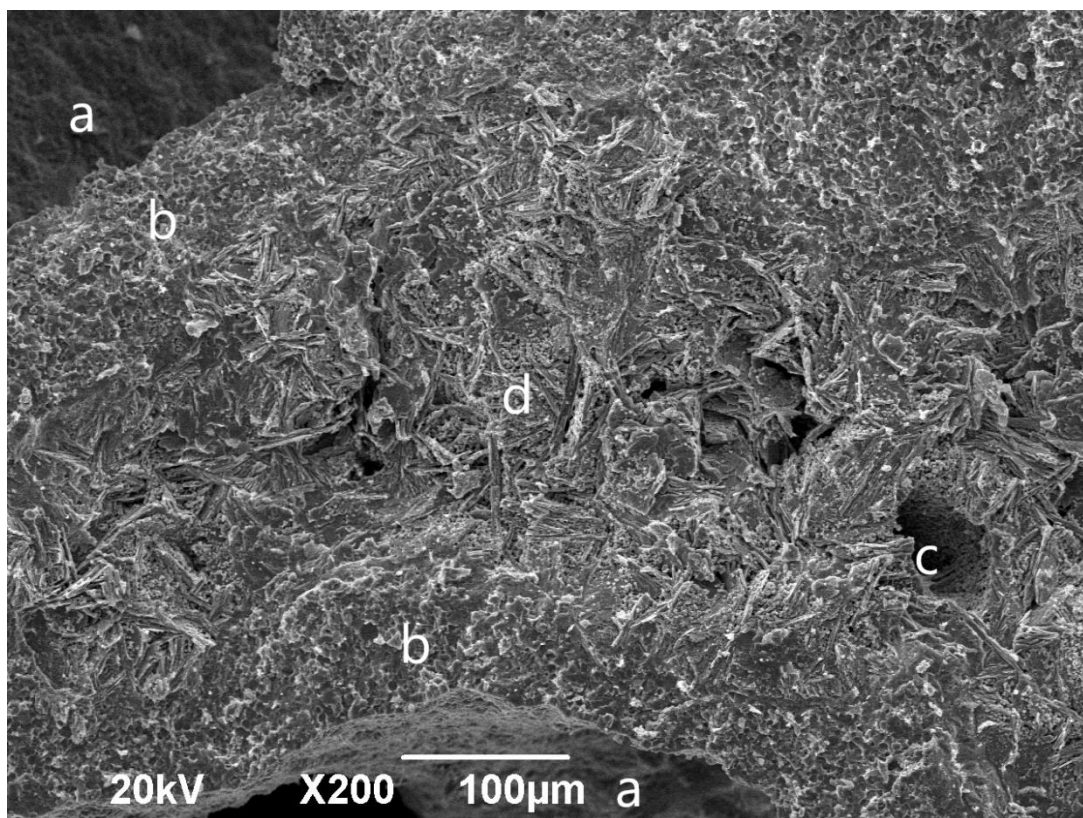


Рис. 2. Микроструктура скола образца после пропитки титаном.

Как видно из рис. 2, открытые поры (а) отделены от центральных областей материала широким поверхностным слоем толщиной 100...150мкм. Зона поверхностного слоя обозначена (b). Закрытые поры обозначены (с), т.е. не имевшие контакта с атмосферой и расплавом титана, поверхностного слоя не имеют. В центральной части (d) полученного материала видны пакеты пластин, характерные для МАХ-фазы.

Рентгенофазовый анализ полученного материала показал, что кроме обычно синтезируемых продуктов Ti_3SiC_2 и TiC , появились α -титан, Ti_5Si_3 и SiC .

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что с использованием процесса СВС возможно получение композита с матрицей из титана и каркасом из МАХ-фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 16-08-00867.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е.И. Латухин, А.М. Рябов, А.Ю. Илларионов, Макроструктура пористого карбосилицида титана / Достижения и проблемы современной науки: сборник статей Международной научно-практической конференции (30 апреля 2015 г, г Уфа), Уфа: РИО МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2015, с.20-22.
- [2] A.P. Amosov, E.I. Latukhin, D.M. Davydov, The influence of gas atmosphere composition on formation of surface films in self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti_3SiC_2 , Modern Applied Science 3 (2015) 17-24.

УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА СМЕСЕЙ МЕТАЛЛ-ФТОРОПЛАСТ

И.В. Сайков, М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
revan.84@mail.ru

Разработка новых энергетических конденсированных систем (реакционных материалов) на основе смесей металлов и их оксидов с неорганическими и полимерными окислителями является актуальным направлением прикладных исследований [1, 2]. При взрывном инициировании экзотермической реакции возможно её прохождение в высокоскоростном и детонационноподобном режиме [3]. Работа направлена на исследование особенностей и условий инициирования, прохождения реакции и итогового фазообразования в системах «металл-фторопласт» при ударно-волновом нагружении.

При подготовке к экспериментам по ударно-волновому инициированию проведены ориентировочные термодинамические расчеты с использованием программы THERMO, с учетом которых были изготовлены 16 различных смесей. Рассчитаны адиабатические температуры горения смесей, состав и количество конденсированных продуктов, объем газообразных продуктов. Для инициирования реакционных материалов ударно-волновым воздействием была применена схема с многоячейстой ампулой сохранения (Рис. 1). Её конструкция обеспечивала одинаковые условия нагружения во всех ячейках.

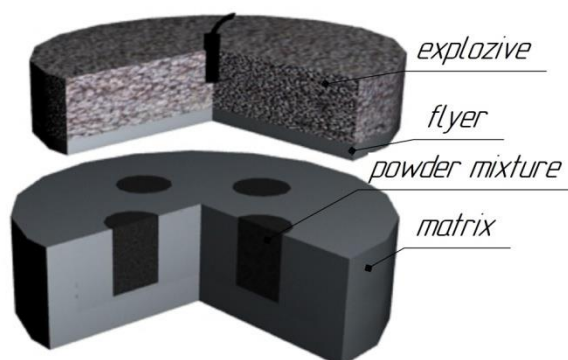


Рис. 1. Принципиальная схема ударно-волновой обработки смесей метанием ударника

Исследованы составы, обеспечивающие достаточно широкий интервал адиабатических температур горения: от 1190 °С для состава Cu–Al–C₂F₄ до 3280 °С для Hf–W–C₂F₄. Составы на основе Ni–Al, Cu–Al и Nb–Al с фторопластом отличаются преобладанием жидкой фазы в продуктах при относительно невысоких температурах горения (1740 °С, 1190 °С и 1410 °С соответственно). Основная часть составов характеризуется преобладанием твердой составляющей в продуктах. Результаты рентгенофазового анализа сохраненных продуктов приведены в таблице 1. В большинстве составов, подвергнутых ударно-волновой обработке метанием стального ударника, была инициирована химическая реакция. В части ячеек (образцы 4, 7, 14, 16) ввиду полного разлета продукта не удалось собрать материал для последующего рентгенофазового анализа.

Табл. 1. Исходные составы, их адиабатические температуры горения T_{ad} , и результаты рентгенофазового анализа сохраненных продуктов

N	Состав	T_{ad} , °С	Состав продуктов по РФА (вес.%)
1	W–Al–C ₂ F ₄	1370	Al (17); W (54); W ₂ C (8); AlF ₃ (21)
2	W–Ti–C ₂ F ₄	2240	W (85); Ti (15);
3	W–Hf–C ₂ F ₄	2090	W (71); W ₂ C (5); HfF ₄ (24)
4	W–Ta–C ₂ F ₄	2730	Полный разлет продуктов
5	Ni–Al–C ₂ F ₄	1740	NiAl (8); Al (44); Ni (48)

6	Ni-Al	1640	NiAl (89); Ni ₂ Al ₃ (11)
7	Ni-Al-C ₂ F ₄	1740	Полный разлет продуктов
8	Ni-Al-C ₂ F ₄ MA	1740	NiAl (74); AlF ₃ (9); Ni ₂ Al ₃ (17)
9	Hf-Al-C ₂ F ₄	2030	Hf; HfC
10	Ti-B-C ₂ F ₄	2920	TiC; TiB ₂
11	Hf-B-C ₂ F ₄	3280	HfB ₂ (100)
12	Ni-B-C ₂ F ₄	1600	Ni (95); Ni ₂ B (5)
13	Cu-Al-C ₂ F ₄	1190	Al (41); Cu (43); CuAl ₂ (9) Cu ₉ Al ₄ (7)
14	Ti-Cu-C ₂ F ₄	1670	Полный разлет продуктов
15	Nb-Al-C ₂ F ₄	1410	Nb (12); Al (85); NbAl ₃ (3)
16	Ni-Ti-C ₂ F ₄	1644	Полный разлет продуктов

Системы на основе вольфрама (№1, №2, №3) показали себя трудно иницируемыми при ударно-волновом нагружении. Рентгенофазовым анализом зафиксирован значительный (54–85%) остаток вольфрама при небольшом количестве (5–8%) W₂C. При этом металл-добавка (Al, Hf) достаточно активно реагировал с фтором из фторопласта с образованием фторидов AlF₃ и HfF₄. В продуктах из составов на основе никеля, меди и ниобия (№12, №13, №15) вообще не обнаружено следов взаимодействия с фторопластом (карбидов, фторидов). Наиболее полно (без остатка исходного металла) прореагировали составы №6 (Ni-Al), №8 (Ni-Al-C₂F₄ MA), №10 (Ti-B-C₂F₄), №11 (Hf-B-C₂F₄). Основным продуктом в составах на основе никеля и алюминия является NiAl, введение в систему фторопласта приводит к появлению помимо NiAl и Ni₂Al₃ еще и AlF₃. Важно отметить, что две системы №10 (Ti-B-C₂F₄), №11 (Hf-B-C₂F₄) являются наиболее выгодными в плане энерговыделения, их адиабатические температуры горения составляют 2920°C и 3280°C соответственно.

Из вышесказанного следует вывод о том, что наиболее перспективными с точки зрения достигаемой температуры синтеза, инициирования ударно-волновым воздействием и полноты прохождения реакции являются системы на основе металлов (титана и гафния) с добавками бора и фторопласта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00777 а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.А. Имховик, В.В. Селиванов, А.К. Симонов, А.И. Сергеева, В.Б. Яшин. Вооружение и экономика. 1(26), 53, (2014).
- [2] M.I. Alymov, S.G. Vadchenko, I.V. Saikov, I.D. Kovalev. Inorganic Materials: Applied Research. 8(2), 340 (2017).
- [3] С.А. Зелепугин, А.Ю. Долгобородов, О.В. Иванова, А.С. Зелепугин Ударно-волновой синтез в твердых смесях. Томск, Изд-во ИОА СО РАН. 2012. 230 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЛИТОГО СПЛАВА Cu70Fe30, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.В. Санин¹, Ю.А. Аникин¹, Д.М. Икорников², В.И. Юхвид², М.Р. Филонов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

sanin@misis.ru

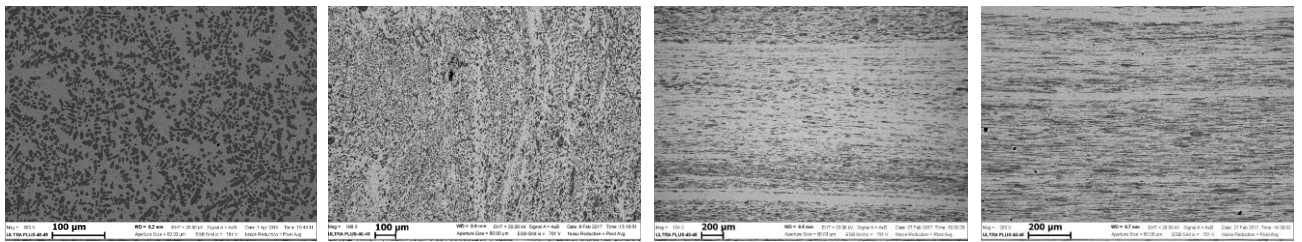
Сплавы на основе систем, проявляющих тенденцию к расслоению в жидком состоянии, долгое время практически не получали традиционными металлургическими методами, из-за значительных технологических трудностей, возникающих при производстве. К таким материалам относятся сплавы системы Fe-Cu. Железо и медь ограниченно взаимно растворимы. Поэтому основным методом получения псевдосплавов Fe-Cu является пропитка медью в среде аргона или ее сплавами спрессованных или спеченных заготовок из порошков чистого или легированного железа. Такой подход позволяет достичь наилучший уровень механических свойств, однако малопроизводителен и технологически сложен. В связи с этим актуальным является поиск новых, более технологичных методов получения таких материалов.

Разработка новых литейных методов получения таких сплавов требует детального изучения закономерностей формирования их структуры, условий, позволяющих получать достаточно однородное распределение по объему структурных составляющих и контролировать их размеры.

В данной работе был использован метод СВС-металлургии для получения, литого псевдосплава в системе Cu-Fe (Cu- 70%, Fe- 30%масс.). Использование химической энергии, выделяемой в процессе взаимодействия высоко-экзотермических составов термитного типа (режиме горения), делает этот метод одним из самых энергоэффективных для получения литых материалов. Короткие времена синтеза (десятки секунд) и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом (Al₂O₃) от окисления позволяют проводить синтез в условиях атмосферы. Для обеспечения равномерного распределения частиц железа в медной матрице эксперименты проводили в условиях воздействия центробежных сил создаваемых в центробежной СВС-установи.

Следующим технологическим этапом является мехнотермическая обработка с целью достижения необходимой дисперсности и обеспечения изотропии ферромагнитных частиц Fe в матрице Cu. СВС заготовка предварительно нагревается в муфельной печи до 850⁰, далее следует ковка с протяжкой. Этот технологический этап изменяет форму СВС-заготовок, делая из нее прутки, диаметром 10мм, а так же улучшает качество конечного материала (рис. 1b).

Далее с целью получения продольных структурных составляющих из полученной цилиндрической поковки (прутка) зачищенного от окалины, диаметром 8мм производилось волочение до 3 мм.. Микроструктура представлена на рис. 1 с-d.



а б в г
Рис. 1 – Микроструктура СВС-образцов(а), послековки с протяжкой (б) и волочение о $\varnothing 4,5\text{мм}$ (с), до $\varnothing 3,0\text{мм}$ (д).

По результатам анализа микроструктур и химического анализа сплавов полученных комбинированным методом СВС и механотермической обработки можно утверждать, что ПС полученные в режиме горения имеют однородную, гомогенную структуру, с равным распределением всех структурных составляющих по объёму всего образца, что может иметь большой практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-00398

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ: ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА

В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
svn@ism.ac.ru

Благодаря быстро нарастающим потребностям развивающейся промышленности в различных конструкционных и функциональных металлических материалах непрерывно создаются новые марки сплавов и разрабатываются новые экономически эффективные технологии их получения. Постепенно увеличивается число легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки современных сплавов, прежде всего нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, сейчас уже содержат 4–5 контролируемых легирующих элементов массой до 30–40%, кроме того интенсивно применяется введение микро легирующих добавок.

Расширяя спектр вводимых легирующих добавок, разработчикам удается достичь набора физико-химических характеристик сплавов, востребованных при создании перспективных образцов техники. Однако, это одновременно приводит к усложнению технологии получения современных высоколегированных сплавов и повышению, их стоимости. Поэтому непрерывно ведется поиск новых технологических процессов и материалов, позволяющих существенно снизить затраты их получение и последующую обработку.

Одним из таких технологических процессов является СВС-металлургия, которая является одним из важных технологических направлений из семейства технологий, основанных на методе самораспространяющейся высокотемпературный синтез (СВС). Отличительной особенностью СВС-металлургии является использование оксидов металлов и неметаллов и металла восстановителя в качестве исходных реагентов. Горение таких высококалорийных многокомпонентных систем, обеспечивающих высокие температуры процесса с образованием жидких конечных продуктов, а проведение синтеза в условиях воздействия высоких гравитационных полей обеспечивает уникальное качество получаемых многокомпонентных сплавов. Характерным для СВС-металлургии является протекание процесса в 4 основные стадии: горение, фазоразделение, кристаллизация и остывание конечных продуктов.

Однако для организации управляемого химико-технологического процесса синтеза, направленного на получения материалов с нужным составом, структурой и свойствами необходимо иметь четкие знания о процессах, протекающих на каждой технологической стадии.

Содержание доклада будет включать:

- обобщение исследований влияния каждой из стадий на синтез литых многокомпонентных металлических сплавов с заданным составом,
- выбор оптимальных химических схем синтеза (на примере отдельных систем),
- выбор оптимальных технологических условий синтеза (на примере отдельных систем),
- примеры практического применения полиметаллических сплавов, полученных методами центробежной СВС-металлургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-00398

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В.В. Саранцев¹, Ф.И. Пантелеенко², А.В. Беляков³, Е.Л. Азаренко², И.Г. Федоров⁴

¹ГУО «Центр повышения квалификации руководящих работников и специалистов энергетики»

²Белорусский национальный технический университет

³ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский теплотехнический институт»

⁴ОАО «Белэнергоремналадка»

vad13@tut.by

Введение

Эксплуатация энергетического оборудования предопределяет воздействие различных факторов, приводящих к износу его элементов, что, в свою очередь, определяет ресурс и надежность энергетического оборудования в целом. Эрозия рабочих (РЛ) и направляющих (НЛ) лопаток последних ступеней паровых турбин тепловых (ТЭС) и атомных (АЭС) электростанций является одной из известных проблем паротурбостроения.

Для защиты от эрозионного разрушения входных и выходных кромок РЛ последних ступеней существует ряд методов, каждый из которых обладает рядом достоинств и недостатков. В основном эти способы направлены на защиту входных кромок рабочих лопаток в силу наиболее выраженных износов в процессе эксплуатации и разделяются на активные (конструктивные и эксплуатационные) и пассивные, связанные с изменением свойств материала лопаток. Во многом выбор технологии упрочнения или восстановления зависит от материала, габаритов и условий работы деталей. Каждый из существующих методов нанесения покрытий имеет свою область применения [1-4].

Постановка задачи

В зависимости от условий эксплуатации паровых турбин эрозионные повреждения выходных кромок РЛ могут наблюдаться вдоль всей выходной кромки пера лопатки. Опыт эксплуатации паровых турбин показывает, что наиболее эффективным способом защиты от эрозии входных кромок РЛ является стеллитовая защита, состоящая из пластин кобальтового стеллита, припаиваемых ко входным кромкам РЛ в приторцевой зоне. Следует отметить, что стеллитовые пластины – дорогой и дефицитный материал [3,4].

Анализ способов защиты лопаток турбин от эрозии [4] показал, что одним из перспективных способов защиты от эрозии является формирование защитно-упрочняющих покрытий, основанное на использовании технологии электроискрового легирования (ЭИЛ) [4-5]. Этот способ является наиболее экономичным и перспективным с точки зрения его развития по применению новых материалов, развития оборудования и непосредственно технологического процесса. Сам технологический процесс основан на физическом явлении электрической эрозии и униполярного переноса материала анода (инструмента) на катод (деталь) при протекании импульсных разрядов в газовой среде (Рис. 1). При формировании защитно-упрочняющих покрытий на поверхности лопаток обрабатываемые лопатки являются катодом, а анод – расходный электрод-инструмент.

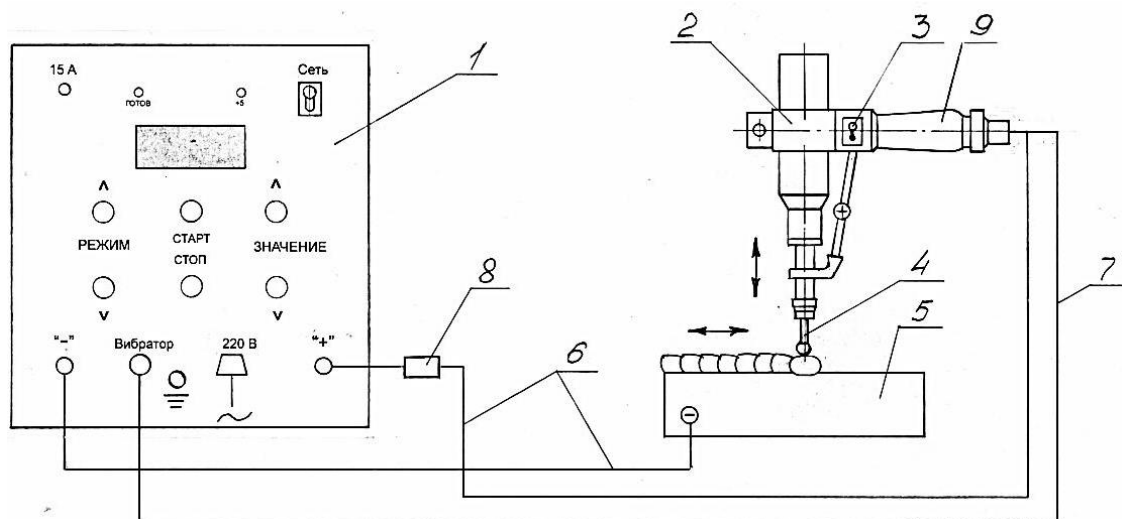


Рис. 1 – Оборудование для ЭИЛ:

1 – панель управления источника; 2 – вибратор, 3 – выключатель, 4 – электрод, 5 – деталь, 6 – сварочные кабели, 7 – провод питания электродвигателя, 8 – добавочное сопротивление, 9 – рукоятка

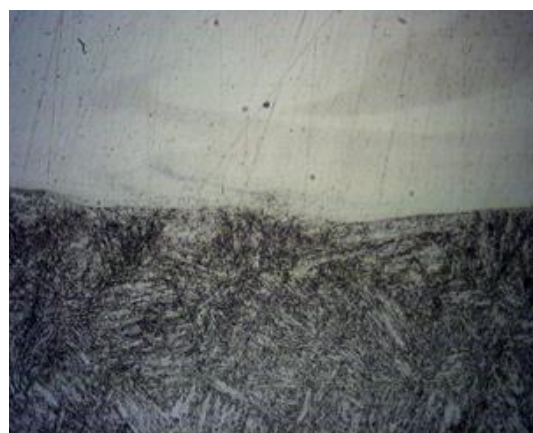
При осуществлении процесса ЭИЛ между обрабатываемой (легируемой) поверхностью и легирующим электродом протекают весьма короткие по времени импульсы электрического тока длительностью $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ с с энергией единичного импульса от 0,5 до 50 Дж, что позволяет развить локальную температуру материала в межэлектродном промежутке от 4000 до 12000 К [7-8]. Благодаря относительно невысокой частоте следования разрядов (обычно до 100) Гц, небольшого по времени протекания импульса и высокой теплопроводности подложки деталь (лопатка) не нагревается и имеет температуру не выше 200°C.

Результаты исследований

ЭИЛ покрытия, полученные с использованием стеллитового электрода марки ВЗК, сплошные и равномерные; лишь на отдельных участках наблюдается незначительное количество пор. Металлографическими исследованиями установлено, что микроструктура материала основы (высоко отпущенный мартенсит) в процессе ЭИЛ не меняется (Рис. 2) и дает возможность формировать покрытия из металлических и металлокерамических материалов на лопатках турбин без термического влияния, что исключает риск получения закаленной микроструктуры, зарождения усталостной трещины и последующего разрушения лопатки в процессе эксплуатации турбины.



а



б

Рис. 2 – Микроструктура образца (сталь 12X13-Ш):
(а) – до, (б) – после нанесения стеллитового покрытия $\times 500$
(Травитель 4-х% спиртовой раствор HNO_3)

Принудительное охлаждение воздухом электродного материала и зоны обработки, которое часто встречается в процессе ЭИЛ при энергии единичного импульса более 1,2 Дж при использовании электродов из металлокерамических спечённых твердых сплавов на основе карбида вольфрама (например, ВК6, ВК6ОМ, ВК8, Т15К6), предназначено для охлаждения анода с целью исключения его интенсивного окисления и возможного обогащения формируемого покрытия оксидными фазами элементов, входящих в состав электрода.

Толщина покрытия в среднем при энергии единичного импульса 30–32 Дж составляет 200 мкм (Рис. 3а). Покрытия хорошо связаны с основой, инородные включения и поры на границе раздела покрытие – основной металл отсутствуют. На Рис. 3б представлена увеличенная микроструктура типичного участка покрытия без травления. Увеличение позволило обнаружить в микроструктуре рассредоточенные фазы черного цвета размерами от 0,05 до 0,25 мкм. Предположительно это фазы железа, которое почти равномерно насыщает материал покрытия и распределяется в объеме покрытия.

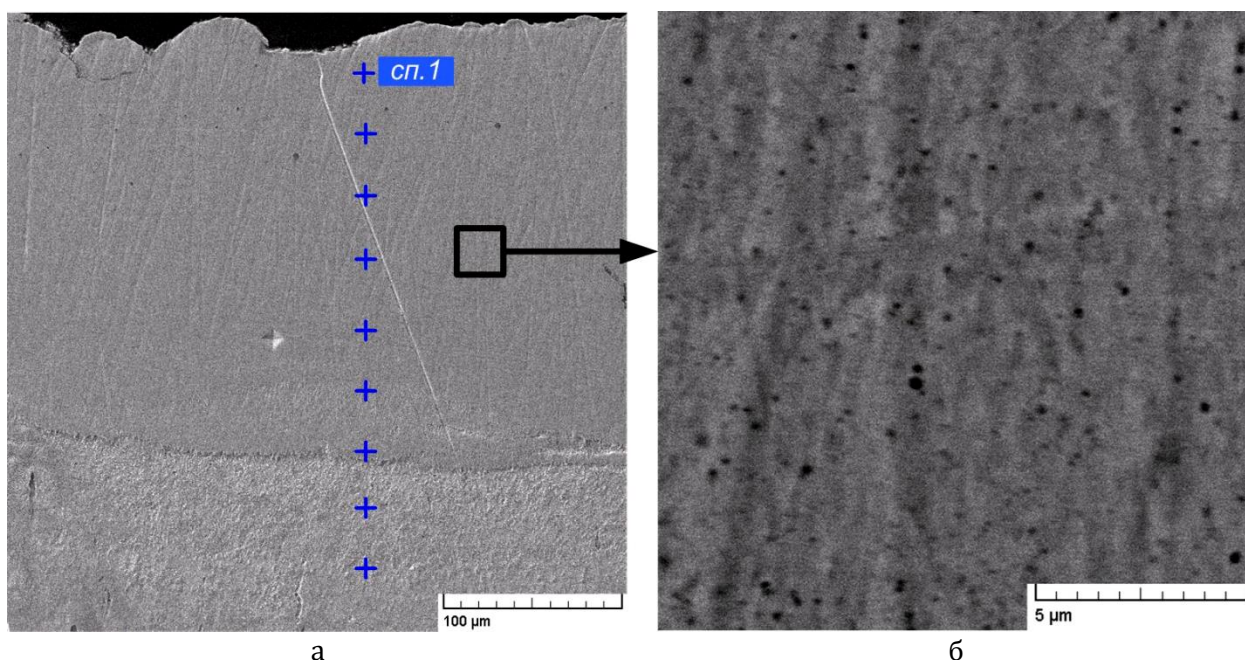


Рис. 3 – Микроструктура покрытия ЭИЛ электродом из стеллита марки ВЗК без травления при разных масштабах увеличения электронного микроскопа

Микрорентгеноспектральный (МРСА) анализ в 9 точках покрытия и основы (Рис. 4), позволил выявить картину распределения химических элементов в электроискровом покрытии из стеллита ВЗК на образце из стали 12Х13-Ш. Расстояния между точками составляют примерно 30 мкм.

Элементы, входящие в состав электрода, в покрытии располагаются равномерно. Следует отметить, что количество железа в покрытии больше, чем в электроде. Это связано с оплавлением основы и металлургическим перемешиванием стали 12Х13-Ш с кобальтовым стеллитом ВЗК.

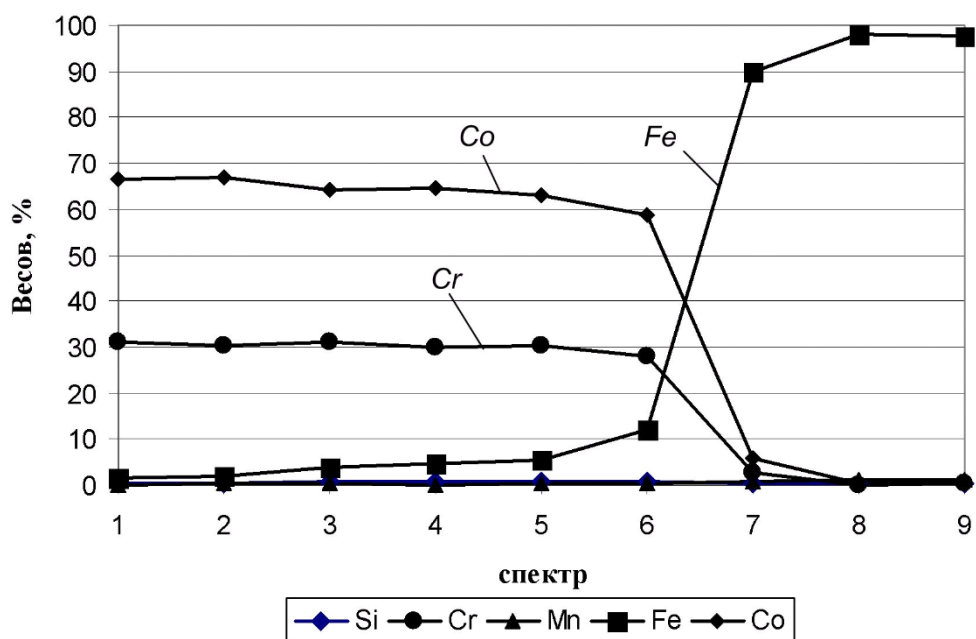


Рисунок 4 – Концентрационные кривые распределения элементов в покрытии ЭИЛ с использованием электрода из стеллита марки ВЗК от поверхности на глубину 270 мкм

Распределение элементов, представленное на рисунке 4, соответствует типичному распределению элементов основы и покрытия, обусловленному протеканием процессов взаимной электроэрозии электрода и подложки и металлургическому перемешиванию до 180 мкм (1-я – 6-я точка); в зоне 6-й – 8-й точек (60 мкм – переходная зона) изменение концентрации железа, кобальта и хрома наиболее заметно.

Процесс формирования ЭИЛ покрытия из стеллитов (Стеллит ВЗК и Стеллит-6) отличается от процесса формирования покрытия из спеченного металлокерамического твердого сплава ВК8. Основой сплава ВК8 является карбид вольфрама, что определяет его высокую температуру плавления по сравнению с температурой плавления стеллитов, у которых основой сплава является кобальт. Во время протекания единичного разряда (10^{-3} – 10^{-5} с) количество материала ВК8, переносимого с анода на катод, меньше количества стеллитных материалов. Время кристаллизации жидкой фазы сплава ВК8 много меньше времени кристаллизации жидкой фазы стеллитных сплавов. При вибрации электрода установки с частотой 100 Гц в случае нанесения сплава ВК8 ударное воздействие электрода происходит по закристаллизованной массе слоя покрытия ВК8 и поэтому не происходит микросваривания электрода и подложки («эффект залипания электрода»). В случае нанесения стеллитных сплавов ударное воздействие электрода осуществляется по слою, находящемуся в полужидком состоянии с большим количеством жидкой фазы, не успевшей закристаллизоваться до ударного воздействия электрода. В результате этого происходит процесс микросваривания электрода со слоем из стеллитного сплава, находящегося в полужидком состоянии.

Для предотвращения схватывания электрода был разработан процесс формирования покрытия с применением подслоя, состоящего из порошковых реагентов способных к процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Подслоем порошка на поверхность образца наносили толщиной 0,2 мм с использованием связующих веществ [5 - 6]. В качестве порошковых СВС-реагентов использовали стехиометрическую смесь титана с углеродом. Формирование покрытия осуществляли по слою реагентов.

В результате производительность формирования покрытия увеличилась на 30%, а «эффект залипания электрода» не наблюдался. Увеличение производительности формирования электроискрового покрытия было обусловлено влиянием порошковых реагентов, участвующих в формировании покрытия, и уменьшением эффекта схватывания.

При использовании комбинированной технологии СВС и ЭИЛ за один проход можно получить слой композиционного металлокерамического покрытия (КМП) толщиной до 0,3 мм. Микроструктурные исследования позволили установить, что формируется плотное беспористое мелкозернистое покрытие. Макроструктура покрытия по всей толщине однородна, а в легированной матрице присутствуют дисперсные частицы карбида титана. Точечный МРСА показал, что в точках, где наблюдалось уменьшение содержания титана, увеличивается концентрация железа и никеля. Это говорит о том, что материал подложки и никелевая добавка образуют металлическую матрицу в виде твердого раствора и не образуют соединений с карбидом титана. Присутствие железа в покрытии свидетельствует об оплавлении части материала основы.

Детальное изучение КМП выявило, что карбиды имеют округлую мелкозернистую форму (1–3 мкм). В средней части наблюдается скопление крупных карбидов (~10 мкм) с небольшим количеством металлической матрицы вокруг них.

При использовании электрода марки «стеллит» ЭИЛ с СВС элементы этого сплава (Co, Cr, W) образуют по всей глубине КП металлическую матрицу в виде твердых растворов элементов электрода в материале обрабатываемой детали (Рис. 5).

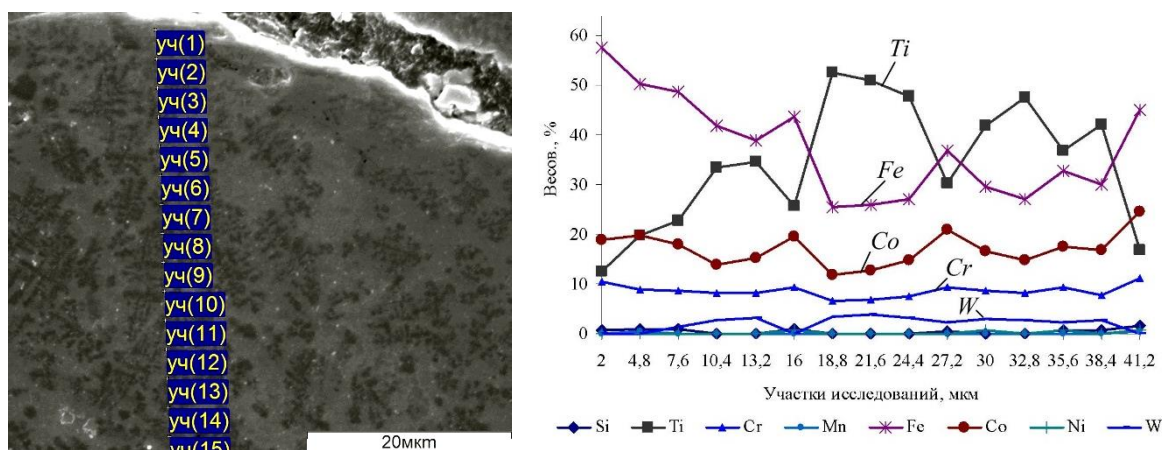


Рис. 5 – Микроструктура и распределение элементов по КМП, полученному при использовании стеллитового электрода

При изучении КМП, сформированного при ЭИЛ деталей с СВС-реагентами электродом марки «стеллит» на микроструктуре, полученной в отраженных электродах (Рис. 5), можно видеть, что зерна карбида титана имеют округлую форму с размерами от 0,1 мкм до 5 мкм и равномерно распределены в металлической матрице, представляющей твердые растворы элементов электрода, материала подложки и никелевой добавки. МРСА слоя КМП в продольном направлении показал, что основная часть покрытия состоит из элементов железа и титана (~90%) и при увеличении концентрации титана наблюдается снижение концентрации железа, никеля, кобальта, хрома и др. элементов, образующих металлическую матрицу.

Другим решением для предотвращения схватывания стала разработка и изготовление конструкций электромеханического вибратора (аппликатора). Основной идеей данного решения было то, что вибрация электрода осуществляется кулачками, приводящимися от электродвигателя постоянного тока. Конструкциями аппликаторов предусмотрено использование, как внутреннего в корпусе вибратора, так и внешнего расположения электродвигателей (Рис. 6).



а



б

Рис. 6 – Электромеханические вибраторы для формирования электроискровых покрытий:
(а) – с внутренним и (б) – внешним расположением электродвигателей

Вибрация электрода с внешним расположением электродвигателя обусловлена применением привода посредством гибкого вала. Использование кулачков позволило расширить диапазон частоты вибрации электрода до 260 Гц. Проведенные исследования показали, что повышенная частота снижает шероховатость покрытий и уменьшает эффект «схватывания» электрода с основой.

Разработанные технические и технологические решения позволили получить качественное эрозионностойкое покрытие для входных кромок РЛ последних ступеней. На Рис. 7 представлена РЛ из стали 15Х11МФ-Ш со сформированным электроискровым покрытием из стеллита ВЗК на входной кромке РЛ с помощью подслоя из реагентов посредством установки Spark-1000, укомплектованной электромеханическим вибратором, обеспечивающим частоту вибрации 260 Гц. Толщина слоя покрытия составила 320 мкм.

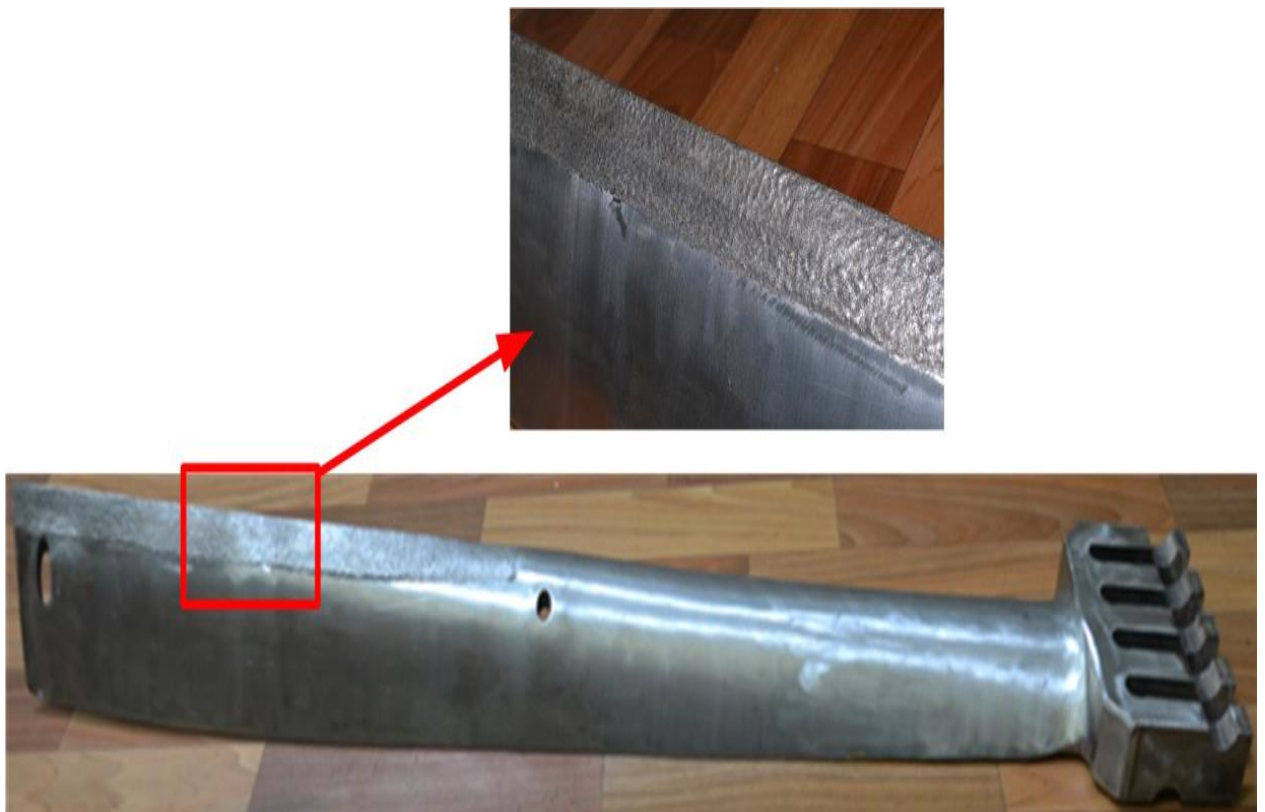


Рис. 7 – Внешний вид рабочей лопатки последней ступени паровой турбины с ЭИЛ со стеллитовым покрытием на входной кромке

Разработанные технические и технологические решения в настоящее время проходят опробование для применения технологического процесса при ремонте и восстановлении РЛ паровых турбин, входные кромки которых были подвержены эрозии влажнопаровым потоком на Лукомльской ГРЭС, Мозырьской ТЭЦ, Гомельской ТЭЦ-2.

Заключение

В работе предложен способ нанесения композиционных металлокерамических покрытий, использующий технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования. Установлено, что использование порошковой смеси титана с сажей, предварительно нанесенной на поверхность детали перед ЭИЛ, позволяет получить композиционные ультрадисперсные покрытия с размером карбидтитановых частиц от 0,1 до 5,0 мкм.

Создано оборудование, состоящее из вибраторов и импульсных источников, которое позволяет варьировать параметры в широком диапазоне, что позволяет создавать качественные покрытия. Изготовлен источник с импульсами частотой от 500 до 12000 Гц и длительностью от 10 до 250 мкс. Разработаны и изготовлены вибраторы с частотой вибрации электрода до 260 Гц.

Оборудование и технологический процесс формирования эрозионностойких покрытий из металлокерамического твердого сплава ВК8 и кобальтового стеллита ВЗК с использованием СВС-порошков проходит опробование на рабочих лопатках турбин действующих электростанций.

Литература

- [1] Дегтярев Л.И. Эрозия турбинных лопаток / Советское котло- турбиностроение. 1938. – №4. – С. 4-11.
- [2] Рыженков В.А. Состояние проблемы и пути повышения износостойкости энергетического оборудования ТЭС / Теплоэнергетика. 2000. – №6. – С. 20-25.
- [3] Беляков А.В., Горбачев А.Н., Шапин В.И. Практика упрочнения и восстановления рабочих лопаток последних ступеней паровых турбин методом электроискрового легирования без разлопачивания / Электрические станции. 2006. – №7. – С. 21-28.
- [4] Беляков А.В., Шапин В.И., Горбачев А.Н. Практика формирования электроискровых покрытий для упрочнения и восстановления лопа-точного аппарата проточной части паровых турбин тепловых и атомных электростанций / Вестник ИГЭУ. Вып. 4. – 2008. – С. 1-9.
- [5] Study of Composite Spark-Alloyed Coatings Based on Titanium Carbide Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis / V.V. Sarantsev, L.V. Markova, E.L. Azarenko // Surface engineering and applied electrochemis-try Vol. 48. – №2. – 2012. – P.43-49.
- [6] Formation of Composite Coatings Based on Titanium Carbide via Electrosark Alloying / F.I. Panteleenko, V.V. Sarantsev, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, E.L. Azarenko / Surface engineering and applied electrochemistry Vol. 47. – No.4. – 2011. – P.336-348.
- [7] Верхотуров А.Д., Шпилев А.М. Введение в материаловедение – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 780 с.
- [8] Упрочнение и восстановление поверхностей деталей. Лабораторный практикум: учебное пособие / К.В. Буйкус [и др.]; под ред. Ф.И. Пан-телеенко. – Минск: БНТУ, 2010. – 344 с.

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЯХ Ti+C (ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ГАЗА)

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

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

lisina@ism.ac.ru

Изучение критических явлений при горении гетерогенных систем является одной из важнейших и до сих пор актуальных задач теории горения. Для исследованных ранее в отсутствие потока газа гранулированные смеси Ti+C, разбавленных гранулами Al₂O₃ [1], критические параметры горения вблизи концентрационного предела (предельная степень разбавления, отношение скоростей горения на пределе и без разбавления, недогорание исходной смеси) соответствовали предсказаниям теории перколяции [2].

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования закономерностей горения смесей, состоящих из активных (Ti+C) и инертных (Al₂O₃) гранул, в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газа. Сопоставление скоростей горения в потоке азота и аргона газов позволяет разделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения вблизи пределов распространения.

Используемые в работе исходные вещества и методика приготовления гранул и разбавленных смесей описаны в [3]. Экспериментальная установка [3] давала возможность сжигать смеси в газовом потоке или без потока, измерять расход и давление газа в процессе горения. Скорость горения определялась на основании кадровой обработки видеозаписей процесса горения. Подача газа осуществлялась с верхнего торца образца под давлением 2 атм, на нижнем торце давление было равно 1 атм. Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения перед каждым опытом выполнялась продувка засыпки потоком аргона.

В потоке газа, как активного, так и инертного, во всем диапазоне разбавлений исходной гранулированной смеси получен прирост скоростей горения, в несколько раз превышающий значения, рассчитанные по теории фильтрационного горения. Для выяснения причин такого увеличения скорости проведены эксперименты по горению активной смеси, разделенной сплошным слоем инертных гранул толщиной в 1-2 частицы. При горении в отсутствие потока газа нижняя часть засыпки не воспламенялась. В потоке газа засыпка сгорала полностью, но наблюдалась задержка воспламенения нижней части на 1,5с в азоте и на 12с в аргоне. Время задержки сравнимо или превышает время сгорания полной засыпки в отсутствие инертной перемычки. Таким образом, спрямление пути волны горения в разбавленной смеси потоком газа не может объяснить больших прибавок скорости горения. Однако проведенные эксперименты демонстрируют возможность дополнительного превращения части активных гранул после прохождения фронта горения, что повышает конечную степень превращения. Для объяснения больших прибавок скорости горения авторами выдвинуто предположение о сильном влиянии шероховатости активных гранул на процесс теплообмена с фильтрующимся газом, что может приводить к их быстрому локальному прогреву и зажиганию.

Количественный анализ продуктов горения, который проводился по методу «корундовых чисел», показал появление свободного титана в продуктах горения при увеличении концентрации разбавителя более 50%, что является характерным признаком распространения фронта по перколяционному кластеру. Возможной причиной неполного сгорания активной смеси является понижение температуры горения (расчеты проводились по программе THERMO) ниже температуры плавления титана при содержании оксида алюминия более 47%.

Наблюдаемые в экспериментах значения концентрационных пределов горения 75% (масс.) Al_2O_3 , измеренные отношения скоростей горения неразбавленных смесей и смесей на пределе распространения $2,3 \div 2,8$ соответствуют предсказаниям теории перколяции. Одинаковый концентрационный предел горения в потоке инертного и активного газа и без потока свидетельствует о единой причине прекращения горения – перколяционном фазовом переходе.

Полученные результаты следует учитывать при решении проблемы пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями. Поскольку перколяционная модель используется для исследования распространения лесных пожаров [4], горение гранулированной смеси в спутном потоке активного газа может оказаться полезной моделью для исследования этого явления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.С. Сеплярский, Р.А.Кочетков, III Международная конференция Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике, Черногоровка (2016) 175-176.
- [2] P.S. Grinchuk. JEPTEP, 86 (2013) 875-887.
- [3] Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, Физика горения и взрыва, 5 (2013) 55-63.
- [4] J. Nahmias, H. Téphany, J. Duarte et al., Canadian Journal of Forest Research, 30 (2000) 1318-1328.

ВЛИЯНИЕ СПУТНОГО ПОТОКА ГАЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВС ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti+xS$ ($0.5 < x < 1$)

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

numenor@ism.ac.ru

В данной работе проведено исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5S$, $Ti+0.75S$, $Ti+S$ насыпной плотности в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газов при разных перепадах давлений. Такой подход позволяет сделать синтез управляемым, варьируя величину и состав газового потока через образец, целенаправленно влияя на скорость горения, химический и фазовый состав конденсированных продуктов. Сравнение закономерностей горения порошковых и гранулированных составов в потоке газа при одинаковом перепаде давлений дает возможность сделать обоснованные выводы о влиянии гранулирования на механизм распространения волны горения в смесях $Ti+xS$. Сопоставление результатов экспериментов в потоках активного и инертного газов позволяет разделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения.

Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке, подробно описанной в [1]. Данная установка позволяет сжигать смеси как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Скорость горения определяется на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. В данной работе использовались гранулы с размерами, лежащими в диапазоне 0,63-1,6мм.

При горении порошковых смесей $Ti+xS$ эксперименты показали, что спутный поток газа приводит к росту скоростей горения, что согласуется с выводами ККМГ [2]. Однако, с увеличением доли углерода в шихте влияние спутного потока газа уменьшается и для $Ti+S$ поток газа практически не оказывает влияния на скорость горения. По-видимому, в этом случае из-за высокой скорости горения смеси $Ti+S$, и, соответственно, высокой скорости примесного газовыделения, давление, создаваемое примесным газовыделением во фронте горения, становится равным или больше внешнего перепада давления. Поэтому перепад давлений в 1 атм не оказывает влияния на скорость распространения волны горения.

При горении гранулированных шихт в потоке аргона для всех исследуемых смесей наблюдались одинаковые прибавки скоростей горения ~ 5 мм/с на каждую атмосферу перепада давлений газа. Расчеты с использованием теории фильтрационного горения [3] показали, что наблюдаемое в экспериментах увеличение скорости горения определяется, прежде всего, конвективным переносом тепла потоком фильтрующегося газа.

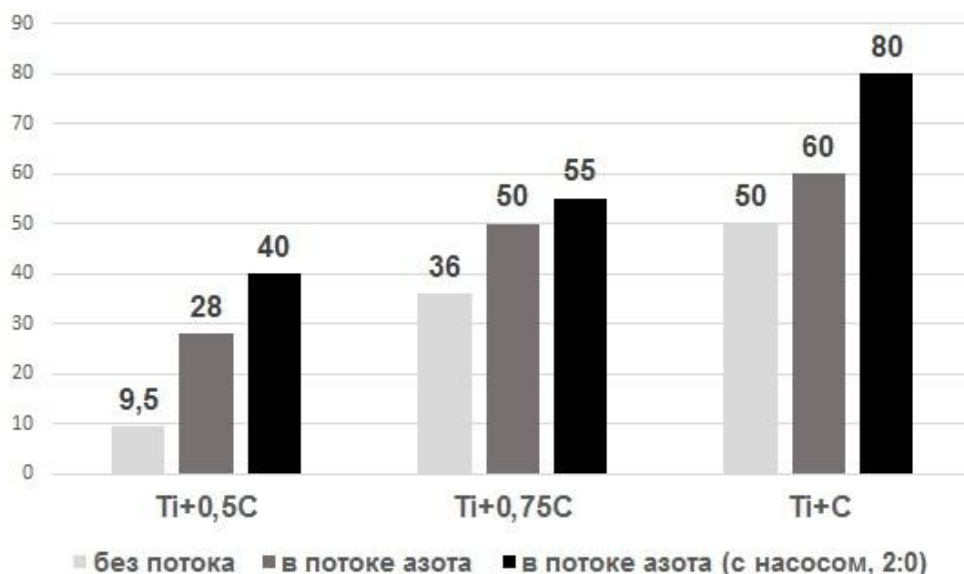


Рис.1. Скорости горения гранулированных смесей Ti+xС в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов.

Данные по изменению линейных скоростей горения гранулированных смесей Ti+xС в потоке азота представлены на рис.1. Стоит отметить, что расчетное максимально возможное увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет конвективного переноса тепла потоком азота для данных расходов газа составляет 4-5мм/с при возрастании перепада давлений на одну атмосферу. Поэтому обнаруженные в экспериментах значения прибавок скорости горения нельзя считать вызванными только конвективным переносом тепла потоком азота, т.к. они значительно больше 4-5мм/с. На основании полученных результатов предложен механизм распространения волны горения в гранулированных смесях Ti+xС в потоке азота, согласно которому азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается и воспламеняет поверхность гранул. На поверхности развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции титана с углеродом. Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. Отметим, что такой механизм распространения реализуется и для смеси Ti+C, для которой, согласно термодинамическим расчетам, продуктом реакции является только стехиометрический карбид титана, и азот должен вести себя так же, как и инертный газ. После сгорания гранулы для смеси Ti+C процесс на этом заканчивается, а для смесей Ti+0.5C и Ti+0.75C фильтрующийся азот начинает поступать внутрь гранулы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, Explosion and Shock Waves 5 (2013) 555-562.
- [2] B.S. Seplyarskii, Doklady physical chemistry 4-6 (2004) 130-133
- [3] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский, Докл. АН СССР 1 (1978) 72-75.

КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ СВС

Б.С. Сеплярский

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
seplb1@mail.ru

С момента создания СВС для описания закономерностей горения "безгазовых" систем, используется теория, основанная на предположении о кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения [1, 2]. Одним из фундаментальных следствий этой теории являются вывод о наличии пределов горения при уменьшении диаметра образца, а также о монотонном падении скорости вместе с уменьшением диаметра. Однако при попытке экспериментально определить величину критического диаметра для образцов, спрессованных из порошковых смесей титан - бор и цирконий - бор (типичных "безгазовых" систем) [3], были получены аномальные (с точки зрения кондуктивной теории "безгазового" горения) зависимости скорости горения от диаметра. Оказалось, что максимальное значение скорости горения наблюдалось при минимальной толщине образца. Предела горения не удалось достичь даже уменьшив толщину образца до $3 \cdot 10^{-4}$ м. Результаты, противоречащие выводам современной теории безгазового горения, были получены также при исследовании закономерностей горения слоя из порошковой смеси титана и бора, помещённого между двумя кварцевыми пластинками [4].

Для объяснения этих и ряда других экспериментальных фактов, противоречащих кондуктивной теории, была выдвинута гипотеза о том, что механизм горения так называемых "безгазовых" систем в условиях постоянного внешнего давления и при направленной фильтрации примесных газов [5], определяется как конвективным, так и кондуктивным переносом тепла [6]. В рамках предложенного механизма конвективный перенос тепла вызван движением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Если давление газа перед слоем расплава больше чем за слоем, то примесное газовыделение замедляет скорость движения расплава.

В рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) процесс распространения волны горения в образце, спрессованном из смеси порошков относительно легкоплавкого металла и мелкодисперсного тугоплавкого компонента (например, сажи) объясняется следующим образом. Жидкий металл (например, титан), под действием капиллярных сил впитывается в часть слоя исходной шихты, занятую мелкодисперсным компонентом, что приводит к многократному увеличению поверхности контакта титана и сажи. При взаимодействии титана с сажой выделяется большое количество тепла, и образуются конденсированные продукты. Предполагается, что продукты взаимодействия не обладают текучестью при температуре горения. В результате повышения температуры в области проникновения расплава происходит плавление частиц титана, находящихся в этом слое исходной шихты. Под действием капиллярных сил расплав перетекает в соседний слой и процесс повторяется. Так как в рамках данной модели скорость движения расплава и есть видимая скорость распространения волны горения, то в данной работе будут установлены основные факторы, влияющие на скорость проникновения расплава в исходную шихту. С позиций ККМГ дано объяснение целому ряду экспериментальных фактов, не нашедших объяснения в рамках теории горения, основанной на кондуктивном механизме передачи тепла: аномально высоким скоростям горения, прекращению горения при высоких давлениях прессования, зависимости скорости горения от условий сжигания; наличию максимума на зависимости скорости горения от плотности; увеличению скорости горения при уменьшении диаметра образцов; увеличению скорости горения более чем в два раза при термовакуумной обработке исходных образцов.

Применимость основных положений конвективно-кондуктивной теории горения гетерогенных конденсированных систем для описания закономерностей горения типичных «безгазовых» систем разных классов, а именно, систем «металл-неметалл» Ti+C, Ti+Si, «металл-металл» Al+Ni, Zr+Al, оксидных систем Cr₂O₃+Al, Fe₂O₃+Al была подтверждена в серии экспериментальных работ, выполненных с участием автора доклада.

На основании проведенных исследований был предложен механизм перехода от стационарного к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами, основой которого является чередование медленной кондуктивной и быстрой конвективной стадий распространения зоны реакции вследствие невозможности реализации стационарного конвективного режима горения.

Основываясь на теоретических представлениях ККМГ и результатах экспериментальных исследований предложена предварительная грануляция СВС-смесей [7] как эффективный метод нивелирования влияния примесного газовыделения, влажности исходных порошков, марки реагентов на процесс горения СВС-смесей [8].

Экспериментально показано, что грануляция изменяет как структуру фронта, так и последовательность реакций в волне горения. Грануляция стабилизировала скорость горения смесей, режимы распространения зоны реакции и состав продуктов синтеза. Фильтрация инертного и активного газа через порошковые и гранулированные СВС-смеси насыпной плотности позволила выявить качественные различия механизмов распространения волны горения в порошковых и гранулированных смесях и предложить новые подходы для синтеза различных соединений в режиме горения.

Выявлена различная природа концентрационных пределов распространения волны горения в порошковых и гранулированных СВС-смесях на примере смеси Ti+C+xAl₂O₃. Впервые экспериментально показано, что для гранулированных СВС-составов причиной прекращения горения является проявление перколяционного фазового перехода. Определены необходимые условия реализации перколяционного механизма горения в процессах СВС: наличие быстрогорящих гранулированных смесей, состоящих из активных и инертных гранул, причем за время сгорания активная гранула не должна успевать обмениваться теплом с инертными гранулами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Г. Мержанов. Твердопламенное горение. Черногловка, ИСМАН. 2000. 238с.
- [2] Б.И. Хайкин. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах. // В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка. 1975. С. 227 – 244.
- [3] А.К. Филоненко, В.А. Бунин, В.И. Вершинников, Химическая физика, 1(1982) 260 – 264.
- [4] М.А. Пономарев, В.А. Щербаков, А.С. Штейнберг, Доклады АН СССР, 340 (1995) 642 – 645.
- [5] Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова, Физика горения и взрыва, 37 (2001) 73 – 81.
- [6] Б.С. Сеплярский, Докл. РАН, 396 (2004) 640-643.
- [7] Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, Физика горения и взрыва, 5 (2013) 55-63.
- [8] B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, N.M. Rubtsov, Mendeleev Communications, 4 (2014) 242–244.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

К.Л. Смирнов

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

kosm@ism.ac.ru

Керамика из твердых растворов на основе α - и β -модификаций Si_3N_4 с элементными формулами $\alpha\text{-Me}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ и $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (α - и β -сиалонов) характеризуется сочетанием высокой твердости, прочности и стойкости к износу/коррозии/термоудару/высокотемпературной ползучести. Это обуславливает ее широкое применение в различных областях техники, включая огнеупорные и конструкционные материалы для металлургии и химической промышленности, высокопрочный инструмент для металлообработки, подшипники, оснастка для сварки и др. Более того, область применения сиалонов постоянно расширяется. Благодаря своим исключительным фотолюминесцентным свойствам (высокая эффективность преобразования, термическая стабильность, химическая инертность и низкая токсичность) сиалоны, легированные редкоземельными элементами, имеют большой потенциал применения в качестве люминофоров для цветовой коррекции излучения полупроводниковых светодиодов. Также, сиалоны весьма перспективны для разработки современных прозрачных и биосовместимых керамических материалов.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является быстроразвивающимся научным направлением, ориентированным на получение тугоплавких химических соединений и материалов на их основе. Более двух десятилетий исследования по СВС сиалонов интенсивно проводились во многих странах. Полученные результаты способны объяснить основные макрокинетические закономерности процессов фильтрационного горения в реакционных системах, используемых для синтеза сиалонов, и выявить основные механизмы формирования их структуры и фазового состава. Показано, что СВС может успешно применяться как для получения высококачественного порошкового сырья для последующего спекания, так и для прямого получения в одну стадию различных функциональных материалов и изделий из сиалоновой керамики (теплоизоляционная пенокерамика, носители катализатора, люминофоры, керамические композиты с хорошей обрабатываемостью стандартным инструментом и др.). В представленной работе проведен обзор основных достижений по данному научному направлению и одновременно обозначены наиболее перспективные цели для последующих исследований.

СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ХРОМА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

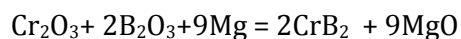
А.С. Спабекова, Р.Г. Абдулкаримова, А. Сейдуалиева, К. Камунур

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби
ГКП Институт проблем горения
adispa@mail.ru

Соединения и сплавы бора находят все более широкое применение в новой технике как высокотемпературные материалы, обладающие часто уникальным комплексом физических, физико-технических и химических свойств. Это способствует развитию соответствующих исследований экспериментального и теоретического характера, которые ведутся специалистами самых различных отраслей науки и техники. Борсодержащие композитные порошки могут использоваться в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий и др.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения.

Целью данной работы является СВ- синтез порошков дихорида хрома с предварительной механической активацией исходных компонентов с использованием боратовой руды Индерского месторождения РК. В основе метода лежит известный процесс магнийтермического восстановления оксида хрома и оксида бора, проведенный в режиме самораспространяющейся реакции горения. Процесс протекает по следующей реакции:



В качестве исходных компонентов использовались оксид хрома(III) чистотой 97%, боратовая руда (с содержанием 40 % B_2O_3) и порошок магния чистотой 99,95%.

На Рис. 1 представлена термограмма волны горения в реакторе высокого давления системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$

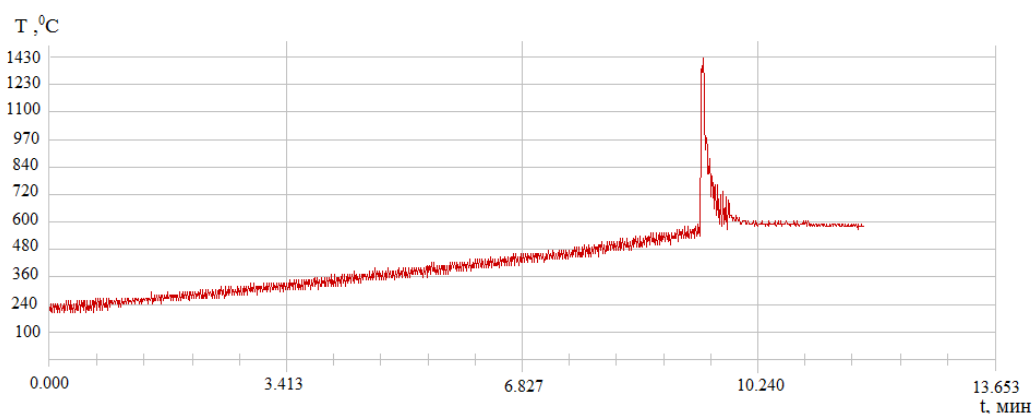


Рис. 1 – Термограмма системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$

Как видно из Рис.1, температура СВ-синтеза достигает 1430°C.

Исходный порошок в стеклоглеродном тигле помещали в высокотемпературный реактор и сжигали в среде аргона при давлении 5 атм. Измерение температуры СВС процесса проводили термопарным способом. После СВ- синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой, затем полученные продукты исследовали

РФ-анализом.

По полученным дифрактограммам и по фазовым составам продуктов СВС можно сделать вывод что без механической активации (МА) исходных компонентов синтезируется малое количество диборида хрома, т.к. реакционная способность шихты в процессе горения снижается из за меньшей удельной поверхности исходных компонентов. Установлено влияние МА на выход боридов хрома, оптимальное время МА составляет 5 минут. Методом электронной микроскопии (электронный микроскоп FEI, USA) показано образование кристаллических фаз продуктов горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$ без предварительной МА (Рис. 2) и после предварительной МА (Рис. 3).

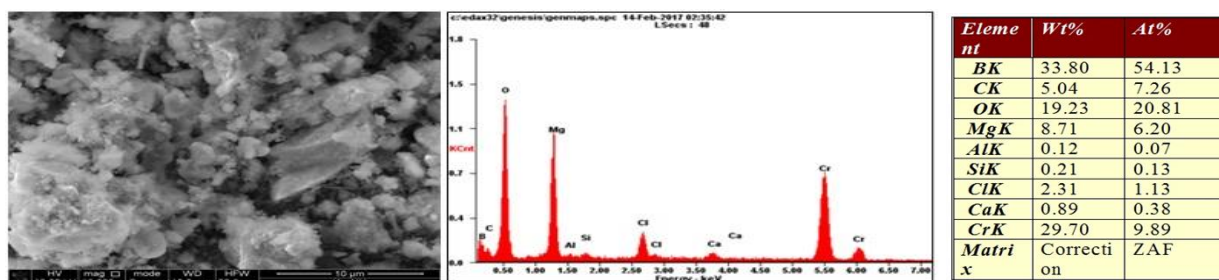


Рис. 2 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$ (без МА)

Из Рис. 2 и 3 можно сделать вывод, что предварительная МА влияет не только на увеличение содержания CrB_2 в полученном порошке, но и на размеры частиц: размеры частиц составляют 92,2 нм, присутствуют также субмикронные частицы CrB_2 . Таким образом, установлено что комплексное использование МА и СВС дает возможность получения наноразмерного порошка при использовании доступного сырья и перспективного метода СВС.

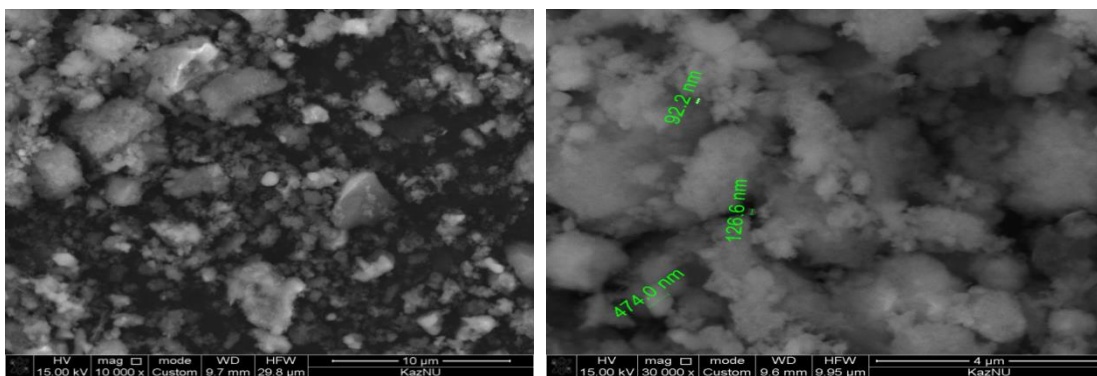


Рис. 3 – Микроструктура продуктов СВС (SEM) системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$ (МА 5 мин)

В результате были получены новые, представляющие интерес с научной точки зрения результаты, которые имеют большое практическое и теоретическое значение в области синтеза материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками методом СВС. Установлено, что полученные порошки содержат до 80 масс. % целевого продукта: диборида хрома.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕКОМЕНДАЦИЙ И ПРОГНОЗА ПО ПРИМЕНЕНИЮ НОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СХЕМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Л.С. Стельмах

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
ул. академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
stelm@ism.ac.ru

На основе использования математических моделей процессов реодинамики и теплообмена порошковых материалов в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования даны рекомендации и прогноз по применению новых экспериментальных схем СВС-экструзии (СВС-самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1-3]).

Для исследования возможностей СВС-экструзии с двухступенчатым обжатию материала было проведено математическое моделирование процесса [2]. Результаты исследования показали, что такая технологическая схема может иметь важные практические последствия. Показано, что двухступенчатое обжатие увеличивает длину выдавленной части материала. Существуют оптимальные значения радиуса промежуточной матрицы для достижения наибольшей длины выдавленной части материала. Эти значения должны определяться на основе рассмотрения конкуренции процессов теплоотвода, уплотнения и выдавливания.

Обоснованы наиболее эффективные приемы получения длинномерных образцов больших диаметров (более 5 мм) и длиной более 100 мм методом СВС-экструзии для состава TiC (70%)+Ni(30%): увеличение высоты таблетки; повышение температуры горения; улучшение тепловых условий выдавливания за счет использование теплоизолятора (асбеста толщиной 3мм) на стенках профилирующей матрицы и в ее отверстиях, подогрев калибра и матрицы.

Даны рекомендации по влиянию масштабного фактора (геометрических размеров исходной заготовки) на особенности получения длинномерных образцов большого диаметра методом СВС-экструзии. Показано, что изменение масштабного фактора существенным образом влияет на длину и качество экструдированных стержней за счет равномерности температурного поля. Обнаружено, что существует предельное значение диаметра исходной заготовки, выше которого материал практически не выдавливается из камеры.

Отметим, что сделанные рекомендации и прогнозы установлены для состава TiC-Ni, однако можно ожидать, что качественный характер особенностей получения крупногабаритных изделий не изменится для других составов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D.A. Parshin, L.S. Stelmakh, and A.M. Stolin. SHS Extrusion of Thick Rods: A Numerical Simulation. Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 2014, vol. 23, no. 2, pp.74-77.
- [2] Паршин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М. / Математическое моделирование твердофазной плунжерной экструзии с двухступенчатым обжатием композитных материалов // Теоретические основы химической технологии. 2015, т.49, №3. С.361-366.
- [3] Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Э.В. Стельмах. Роль масштабного фактора в процессе СВС-экструзии (на примере системы TiC-Co) / Теоретические основы химической технологии. 2017, т.51, № 5, с.1-8.

ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПЛАСТИН И ПЛИТ В ТЕХНОЛОГИИ СВС

А.М. Столин

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

amstolin@ism.ac.ru

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий в одну технологическую стадию из продуктов горения [1]. В связи с этой проблемой возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то неизбежно это скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. На наш взгляд, только такой комплексный междисциплинарный подход обеспечит будущее СВС-изделий. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

Наибольшие успехи получены при применении метода СВС-прессования, реализующий одноосное объемное сжатие материала в пресс-форме для компактирования продуктов горения до беспористого состояния. При теоретическом и экспериментальном изучении этих технологических процессов СВС-прессования основной задачей являлось изучение кинетики уплотнения и ее зависимости от различных технологических параметров (давление, время задержки, время выдержки, плотность, дисперсность и т.д.). Однако, для технолога важно не только уплотнить материал, но и придать ему различную форму.

Альтернативой СВС-прессованию является метод свободного СВС-сжатия, сущность которого состоит в сочетании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и сдвигового высокотемпературного деформирования под действием постоянного невысокого давления (~10-50 МПа), что позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения керамических композитов []. К преимуществам метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие к «залечиванию» макротрещин в деформированном материале. Во время свободного СВС-сжатия материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства.

Методом свободного СВС-сжатия получены крупногабаритные пластины и плит (габаритный размер более 100 мм) различной геометрии из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C и других материалов. Показано, что варьированием исходного состава смеси, технологическими режимами возможно получить плиты с заданными характеристиками: повышенной износостойкостью, жаростойкостью и др. Экспериментально определены оптимальные технологические параметры процесса СВС-сжатия получения компактных пластин сложной геометрии. Проведен фазовый и микроструктурный анализ полученных образцов, проведены испытания физико-

химических и механических свойств: прочности, жаростойкости, термостойкости и электросопротивления материалов. Полученные результаты позволяют по-новому подойти к решению проблем получения огнеупорных плит и слоистые композиционные материалы различной геометрии условиях сочетания процессов СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A.M. Stolin and P.M. Bazhin. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion). Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, Vol. 48, No. 6, pp. 751-763].
- [2] Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., and Sytschev A.E. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 18, No. 3, 2009, pp. 194-199.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТА TiC-Fe МЕТОДОМ ЭТВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.Т. Телера, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
magnetic@ism.ac.ru

Развитие новых отраслей техники требует создания новых материалов, обладающих высокими значениями твердости и износостойкости, большой прочностью и химической инертностью при высоких температурах, а также высокоэффективных технологий их получения. Одной из разновидностей СВС-технологии – синтез неорганических соединений в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ), в котором стимулирование экзотермического взаимодействия порошковых реагентов и консолидация целевого продукта осуществляется с помощью джоулевой нагрев в условиях квазиизостатического сжатия. Интересным объектом для решения подобных проблем является система TiC–Fe, как с научной точки (исследование режимов теплового взрыва), так и с технологической. Металлокерамический композит TiC–Fe используется для получения магнитоабразивных материалов и безвольфрамовых твердых сплавов.

Эксперименты по получению композита проводили на установке, описанной в работах [6]. В работе использовали стехиометрическую смесь порошков титана (марка ПТМ $d \leq 45$ мкм, удельной поверхностью $0,03$ м²/г) сажи (марки П804Т с удельной поверхностью $13 \div 15$ м²/г, дисперсностью $\leq 0,2$ мкм). Синтез металлокерамического композита осуществляли двумя способами, отличающимися способом введения железной связки. В первом случае за счет расплавления металлической пластины толщиной ≈ 2 мм (ст.3), а во втором – порошка карбонильного железа (марка ОСЧ13 $d \leq 5$ мкм). Исходные порошки предварительно сушили при температуре 450К и смешивали в «пьяной бочке». Из полученной смеси формировали цилиндрические образцы диаметром 12 и 20 мм высотой 17 мм. Образец помещали в пресс-форму и сжимали давлением. Затем включали электрический нагрев и нагревали смесь до температуры воспламенения, при которой происходит ЭТВ. Одновременно с синтезом происходит и компактирование материала. Время синтеза – 7 сек. ЭТВ под давлением позволяет в одну стадию осуществить экзотермический синтез композита и прессование горячего продукта до минимальной остаточной пористости. Рентгенограммы синтезированного композита показали полное превращение исходных реагентов в конечный продукт.

В первом случае металлическая пластина плавилась при нагреве образца электрическим током и теплом, поступающим от горячего продукта синтеза. Расплавленная связка впитывалась в пористый каркас из карбида титана и заполняла поровое пространство. Это позволило предотвратить взаимодействие металлической связки с углеродом синтезируемого материала на стадии синтеза карбида титана и сохранить состав стальной связки и ее физико-механические характеристики. Полученный продукт содержит карбид титана и железо. В структуре наблюдаются частицы TiC округлой формы со средним размером $1 \div 5$ мкм. Металлическая связка разделяет карбидные частицы, что приводит к уменьшению их размеров. Округлые частицы TiC указывают на жидкофазное происхождение системы.

Введение в исходную систему железной связки позволило повысить плотность синтезируемого продукта. С увеличением давления прессования плотность образцов изменялась от $5,4 \div 5,85$ г/см³; а общая пористость уменьшалась от 10,6% до 1,6%. Твердость по Виккерсу (HV) изменялась от 19,37-30,48 ГПа.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

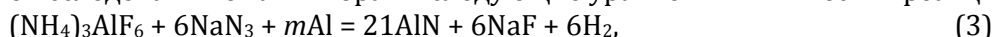
Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова, В.А. Новиков

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
titova600@mail.ru

Высокодисперсный порошок AlN трудно получить с помощью обычного механического измельчения, поэтому было разработано большое количество химических и физико-химических методов его получения, таких как прямое азотирование, плазмохимический синтез, карботермический синтез, химическое осаждение из газовой фазы, взрыв алюминиевой проволоки и др. Однако из-за большого энергопотребления, сложного оборудования, высокой стоимостью сырья, большинство из этих методов не используется для производства нано- и ультрадисперсного порошка AlN. В настоящее время на рынке представлены, например, нанопорошки нитрида алюминия, получаемые по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием, стоимость которых составляет около 800 Евро за 1 кг [1].

В связи с этим несомненный интерес представляет технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), характеризующаяся малым энергопотреблением, простым малогабаритным оборудованием, возможностью использования недорого сырья. Для решения задачи получения нанопорошка AlN по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта как азидная технология СВС, которая основана на использовании азидов натрия NaN_3 и галоидных солей, обозначается как СВС-Аз и с 1970 года разрабатывается в Самарском государственном техническом университете [2,3]. Среди неорганических галоидных солей, которые могут быть использованы в системах СВС-Аз (AlF_3 , Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), наибольшего внимания заслуживает комплексная соль галогенида азотируемого элемента – гексафторалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Однако до сих пор эта соль не использовалась в процессе СВС-Аз для получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия.

Для такого исследования были выбраны следующие уравнения химических реакций:



где n — 0, 10, 20 – число молей энергетической добавки алюминия.

Зависимость температуры и скорости горения от добавки алюминия в смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 6\text{NaN}_3 + m\text{Al}$ » (Табл. 1) исследовалась при давлении внешнего азота $P=4\text{МПа}$, насыпной плотности шихты и диаметре образца 30мм.

Табл. 1. Зависимость температуры и скорости горения смеси « $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 6\text{NaN}_3 + m\text{Al}$ » от содержания алюминия

Содержание Al, m , моль	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с
0	1310	0,8
10	2540	1,1
20	2780	1,4

Как видно из табл. 1, температура и скорость горения системы (3) с увеличением содержания алюминия возрастают, приобретая максимальные значения при 20 молях алюминия в шихте.

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Результаты рентгенофазового анализа продуктов приведены в таблице 2.

Табл. 2. Соотношение фаз в промытых продуктах горения

Фаза, масс. %	Содержание алюминия в смеси « $m\text{Al} + (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 6\text{NaN}_3$ », моль		
	$m = 0$	10	20
AlN	39,0	80,5	95,0
Na_3AlF_6	61,0	19,5	5,0

Видно, что содержание водонерастворимой примеси Na_3AlF_6 уменьшается с 61% до 5% при введении энергетической добавки порошка Al до 20%.

Исследование топографии поверхности и морфологии частиц порошка проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-6390A. Результаты показали, что при варьировании соотношения исходных компонентов изменяется не только содержание целевой фазы AlN, но и размер и морфология частиц порошка нитрида алюминия. В отсутствие энергетической добавки порошка Al продукт горения представляет собой агломераты равноосных наночастиц размером около 100 нм. При содержании Al в шихте в количестве 10 молей, AlN представляет собой ультрадисперсные частицы сферической формы, диаметром 200-400 нм. При увеличении содержания Al до 20 молей, нитрид алюминия синтезируется в виде ультрадисперсных волокон диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм. Это обусловлено увеличением температуры и скорости горения смесей с увеличением содержания Al.

Таким образом, использование галоидной соли $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ в азидном СВС позволяет получать высокодисперсный (наноразмерный и ультрадисперсный) порошок нитрида алюминия чистотой до 95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 16-08-00826.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Plasma Chem. Surface and Nano-Technology. Nanomaterials and related products. Catalogue & price-list.pdf_2014_www.plasmachem.com.
- [2] G.V. Bichurov, Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications, ed. by A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, p. 229.
- [3] A.P. Amosov, Yu.V. Titova, D.A. Maidan and A.V. Sholomova, Rus. J. Inorg. Chem., 61, 2016, pp. 1225–1234.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВВОДА НАНОПОРОШКА AlN МАРКИ СВС-АЗ В РАСПЛАВ АЛЮМИНИЯ

Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, И.Ю. Тимошкин, А.В. Болоцкая

Самарский государственный технический университет, Россия, Самара, ул. Молодогвардейская 244
titova600@mail.ru

Алюмоматричные композиты, армированные наночастицами AlN, перспективны для применения в авиакосмической технике, так как при малом весе обладают повышенными физико-механическими свойствами, в том числе при высоких температурах до 400-550°C. Однако до сих пор отсутствует промышленное производство нанокompозитов Al-AlN, что объясняется большим энергопотреблением, дорогим и сложным оборудованием, малой производительностью существующих твердофазных методов порошковой металлургии и жидкофазных металлургических процессов изготовления этих нанокompозитов [1].

Заметный вклад в решение этих проблем может внести использование достижений простой энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для решения задачи получения нанопорошка AlN по технологии СВС перспективно использование такого ее варианта как азидная технология СВС, которая основана на использовании азида натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей [2]. Побочными конденсированными продуктами здесь являются галоидные соли – хлориды и фториды натрия NaCl, NaF, которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой. В случае синтеза нанопорошка нитрида алюминия образуется побочный продукт криолит Na_3AlF_6 [3]. Однако следует заметить, что перечисленные побочные соли составляют типичные флюсы для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов [4], и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. Поэтому можно предположить, что при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению при получении алюмоматричных композитов. В этом случае исключается необходимость проведения дополнительной операции – промывки в дистиллированной воде продукта синтеза, а наличие побочных солей становится достоинством этой технологии.

В работе [5] исследовался способ ввода с использованием нанопорошковой псевдолигатуры. Промытый продукт СВС-Аз смешивался с порошком меди, подвергался механической активации и прессовался в брикет нанопорошковой псевдолигатуры состава $\text{Cu-4\% (AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$. Такой брикет массой 2,5 г полностью растворился в расплаве алюминия А7 массой 198 г при температуре 850°C и позволил ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав, образовав литой композиционный сплав расчетного состава Al-1. При увеличении содержания нанопорошка $\text{AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6$ в брикете нанопорошковой псевдолигатуры свыше 4% брикет переставал растворяться полностью в расплаве алюминия, поэтому получить композиционный сплав с содержанием AlN более 0,035% не удалось при таком способе ввода нанопорошка AlN в расплав.

В работе [6] был предложен другой способ ввода наночастиц AlN марки СВС-Аз в расплав алюминий-магниевого сплава АМг6 в виде композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса карналлит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ с нанопорошком $\text{(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$. В нагретый до 400°C тигель засыпали порошок флюса карналлит, после его расплавления перегревали расплав до 800 °C и при постоянном помешивании вводили порошок $\text{AlN-Na}_3\text{AlF}_6$ в соотношении: 8 частей флюса карналлит, 2 части порошка $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ так, чтобы расплав оставался всегда в жидком или «кашеобразном» состоянии. После ввода всего

порошка расплав раскладывали в графитовые формы в виде кусков лигатуры. Сплав АМг6 легировали этими кусками лигатуры из расчета 0,1 % AlN и 1,0 % AlN. Ввод композиционной лигатуры карналлит - AlN-35%Na₃AlF₆ в расплав АМг6 осуществляли при температуре расплава 720-730 °С, выдерживали в течение 5 минут и заливали в кокиль для получения прутка композита АМг6-AlN диаметром 22 мм и длиной 170 мм. Так удалось получить нанокompозит с матрицей из алюминий-магниевого сплава АМг6, содержащего до 1 % армирующей фазы нанопорошка AlN. Таким же образом были приготовлены куски лигатуры карналлит – AlN-35%Na₃AlF₆ с содержанием 30% AlN, которые вводились в расплав алюминия А7 с целью получения нанокompозита Al-5%AlN. Однако усвоения этой лигатуры расплавом при перемешивании и выдержке не произошло.

В настоящей работе исследовался также способ ввода 4% нанопорошка AlN в твердо-жидкий расплав сплава АМ5 путем замешивания нанопорошка при температуре 670-690 °С и выдержки в течение 10-15 мин для получения однородной консистенции. После кристаллизации в графитовой изложнице фиксировался нанокompозит с усвоенными 4%AlN. Однако в случае попытки замешивания 5%AlN в сплав АМ5 в твердо-жидком состоянии масса сплава после замешивания порошка разделялась на отдельные части (куски), покрытые порошком. После перегрева этой массы до температуры 720 °С жидкого состояния нанопорошок начал всплывать и оседать на стенках тигля. Литой нанокompозит с 5%AlN получить не удалось и этим способом. Но этот способ замешивания в твердо-жидкий расплав позволил ввести и усвоить 4% нанопорошка AlN и получить соответствующий нанокompозит АМ5-4%AlN.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-08-00826.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Borgonovo, D. Apelian, M.M. Makhlof, JOM, 63 (2011) 57-64.
- [2] G.V. Bichurov, Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications, ed. by A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina, Wiley-VCH, Weinheim (2015) 229.
- [3] Ю.В. Титова, А.П. Амосов, А.А. Ермошкин и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 3 (2013) 43.
- [4] А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, В.Л. Бибииков Производство отливок из сплавов цветных металлов. Изд. 2-е. М.: МИСИС, 1996.
- [5] Y.V. Titova, A.V. Sholomova, A.A. Kuzina, D.A. Maidan and A.P. Amosov, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 156 (2016) 012037.
- [6] A.P. Amosov, Y.V. Titova, I.Y. Timoshkin, A.A. Kuzina, Key Engineering Materials, 684 (2016) 302-309.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

Ю.В. Титова, Д.Р. Сафаева

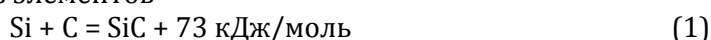
Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

titova600@mail.ru

Керамика на основе высокодисперсного карбида кремния обладает большим потенциалом для широкого использования в качестве конструкционного материала, в качестве носителей катализатора, теплообменников, фильтров для горячих газов, в качестве конструкционного материала для высокотемпературных устройств. Известны различные способы получения карбида кремния. Основную часть SiC получают по методу Ачесона, основанному на восстановлении SiO₂ углеродом в электрических керновых печах сопротивления при 2200-2700°C. Так производят тонны SiC простым и дешевым способом, однако продукт оказывается некачественным по составу и структуре и требует дополнительной очистки [1].

Для производства нанопорошков используются золь-гель способ [2], плазмохимический метод [3], карботермическое восстановление [4]. Однако в настоящий момент все эти методы обладают недостатками, не позволяют синтезировать продукт в достаточном количестве, необходимой дисперсности и структуры при малых энергозатратах и простоте процесса синтеза.

От таких недостатков свободен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, для которого характерны низкие затраты электроэнергии, малая продолжительность процесса, высокая чистота продуктов, возможность получения новых соединений, особенно многофазных композитов, которые трудно синтезировать с использованием других методов, широкие возможности регулирования дисперсной структуры порошков: от монокристаллических зерен до наноразмерных частиц [5]. Однако проблема состоит в том, что реакция прямого синтеза карбида кремния из элементов



обладает недостаточно высокой экзотермичностью и сравнительно низкой адиабатической температурой горения (1173 К), вследствие чего в этой бинарной системе не удастся осуществить самоподдерживающийся процесс горения [6]. Поэтому для синтеза SiC в режиме СВС применяют различные виды «активации» процесса [7], среди которых можно выделить предварительный подогрев исходной смеси, добавление химических активаторов или длительное перемешивание исходных компонентов с последующим синтезом в среде азота или воздуха [8-9].

Целью данной работы является исследование закономерностей физико-химических процессов, протекающих при горении азидных составов СВС и разработка способа синтеза нанопорошка карбида кремния без применения различных видов «активации» процесса.

Известен состав смеси «19Si+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+5C» позволяющий синтезировать композицию карбид кремния – нитрид кремния [10], содержащую 50 % Si₃N₄ и 50 % SiC. Для получения чистого карбида кремния предлагается увеличить содержание углерода в исходной шихте до 20 молей. Уравнения получения карбида кремния будут выглядеть следующим образом:



Были проведены исследования фазового состава, морфологии и размера частиц продуктов горения реакции (2). Фазовый состав определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Съемку рентгеновских спектров проводили с помощью Cu-

излучения при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 20^\circ \div 80^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с использованием специального пакета прикладных программ WinXRD. Количественный фазовый анализ производился методом полнопрофильного анализа при помощи программы PDXL 1.8.1.0 с использованием открытой кристаллографической базы данных (COD). Исследование морфологии частиц порошка проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-6390A.

В результате установлено, что применение азидной технологии СВС позволяет получить из шихты состава « $19\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 20\text{C}$ » продукт, состоящий практически полностью из $\beta\text{-SiC}$ – 89,4 %, с примесью $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 5,5 % и Si – 5,1 %, представляющий собой наноразмерные частицы карбида кремния (80-150 нм), объединенных в агломераты размером до 50 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 16-08-00826.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Лучинин, Ю. Таиров, Наноиндустрия 1 (2010) 36-39.
- [2] А. Затиристами, Х.Х. Муминов, А. Холов, Доклады АН Респ. Таджикистан 56(4) (2013) 286-289.
- [3] Д.С. Никитин, А.А. Сивков, Современные техника и технологии: сборник докладов XX Международной научно-практической конференции 2 (2014) 71-72.
- [4] А.А. Жохов, В.М. Масалов, Д.В. Матвеев, Физика твердого тела 51 (2009) 1626-1631.
- [5] А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов, Машиностроение-1, Москва, 2007. 567.
- [6] Д.О. Московских, А.С. Мукасян, А. С. Рогачев, ДАН 2 (2013) 176-179.
- [7] A.S. Mukasyan, In: Combustion Synthesis of Silicon Carbide, InTech., N.Y. 2011, 389-409.
- [8] D. Kata, J. Lis, R. Pampuch, L. Stobierski, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 4(7) (1998) 475-485.
- [9] Г.Л. Хачатрян, А.Б. Арутюнян, С.Л. Харатян, Физика горения и взрыва. 5(42) (2006) 56-62.
- [10] Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова, Ю.В. Титова Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций, Машиностроение, Москва, 2012. 519.

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ РЕАГИРУЮЩЕЙ СРЕДЫ

В.С. Трофимов, В.А. Веретенников, Е.В. Петров

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

В работе приведены результаты анализа полученных экспериментально в [1, 2] данных по ударному инициированию детонации в литом ТНТ (см. рис.1), которые фактически требуют коренного пересмотра современных представлений о кинетике химических реакций в условиях ударно-волнового движения.

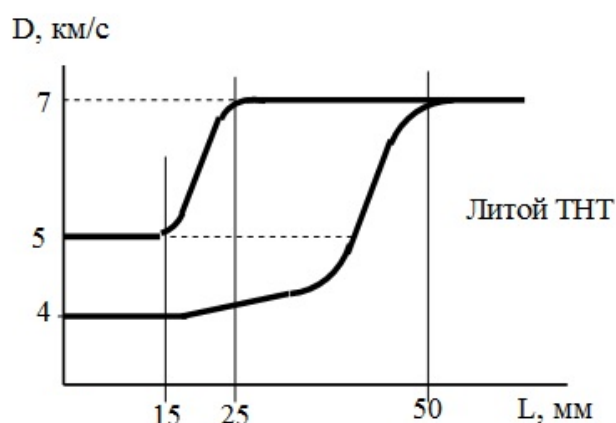


Рис.1. Эволюция детонационных волн в литом ТНТ, инициированных ударными волнами с достаточно медленно спадающим профилем давления; D и L – мгновенная скорость и пройденный волной путь, соответственно.

Поскольку представленные на рис.1 данные не удается объяснить, опираясь на некую единую зависимость скорости ВВ от давления, объема и температуры, в настоящей работе проведено рассмотрение явления с целью выявления дополнительных параметров течения реагирующей среды, от которых может зависеть скорость реакции.

В соответствии с теорией детонации Зельдовича было принято, что течение реагирующей среды ламинарное и одномерное, явлениями переноса можно пренебречь, а детонационная волна представляет собой комплекс ударного скачка и следующей за ним зоны реакции. Также имелось в виду, что ранее в [3] уже была отмечена возможность частичного разложения литого ТНТ непосредственно в ударном скачке.

Авторами [1, 2] было показано, что участки распространения ударного скачка с постоянной скоростью соответствуют стационарной низкоскоростной детонации. Согласно теории Зельдовича, зона реакции стационарной детонационной волны простирается от ударного фронта до точки Чепмена-Жуге, где среда движется относительно детонационной волны с местной скоростью звука. Если реакция в точке Чепмена-Жуге не завершается, то детонационная волна будет нестационарной, и она должна ускоряться.

Известно, что вне ударных скачков адиабатическое движение реагирующей среды описывается двумя следующими выражениями:

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{s, \dot{\alpha}} \frac{dV}{dt} + \frac{\Gamma}{V} \frac{dQ_{P,V}}{dt}, \quad (1)$$

и

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \hat{\alpha}} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{C_V} \frac{dQ_{V,T}}{dt}, \quad (2)$$

где P – давление, t – время, V – удельный объем, S – энтропия, $\hat{\alpha} = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ – набор концентраций независимых компонентов среды, Γ – коэффициент Грюнайзена, $Q_{P,V}$ и $Q_{V,T}$ – теплоты реакции, T – температура, C_V – теплоемкость при постоянном объеме. Как обычно, полагаем, что выполняются неравенства $dQ_{P,V}/dt > dQ_{V,T}/dt > 0$, если реакция идет, или равенства $dQ_{P,V}/dt = dQ_{V,T}/dt = 0$, если реакция отсутствует.

Из сопоставления стационарной низкоскоростной детонационной волны (верхняя кривая на рисунке) и обладающей той же мгновенной скоростью нестационарной волны (нижняя кривая) на основании выражений (1) и (2) следует, что в точке Чепмена–Жуге каждой из этих волн температура будет одинаковой. Тем не менее, позади стационарной детонационной волны реакция разложения тротила отсутствует, а позади нестационарной детонационной волны эта реакция протекает. Это возможно в том случае, если скорость разложения ТНТ определяется не столько температурой, сколько другими параметрами ударно-волнового движения.

В настоящей работе показано, что в рассматриваемых примерах детонационные волны различаются только скоростью расширения реагирующей среды за точкой Чепмена–Жуге. На данном основании выдвинуто предположение о том, что скорость реакции любой конденсированной среды определяется как температурой, так и скоростью ее деформации. Причем при больших скоростях течения зависимость скорости реакции от скорости деформации реагирующей среды может стать превалирующей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дремин А.Н., Колдунов С.А., Шведов К.К. Инициирование детонации ударной волной в литом тротиле. // ПМТФ, 1963, № 6, с. 131–134.
- [2] Дремин А.Н., Колдунов С.А. Инициирование детонации ударными волнами в литом и прессованном тротиле. // Сб. Взрывное дело, 1967, № 63/20, М., Недра, с. 37–50.
- [3] Трофимов В.С., Трофимова Г.П. О возможности разложения литого тротила в ударном скачке. // ФГВ, 1980, т.16, № 2, с. 92–99.

ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ЭЛЕКТРОННОМУ ОБЛУЧЕНИЮ НА ПРОЦЕССЫ СВС В СИСТЕМЕ ОКСИД КРЕМНИЯ – АЛЮМИНИЙ

З.Т. Турганов¹, С.М. Фоменко¹, Е.Е. Дильмухамбетов², В.Н. Ермолаев²

¹The Institute of Combustion Problems, Almaty, 172 Bogenbai Batyr Str., Kazakhstan

²Kazakh National Agrarian University, Almaty, Abay av. 8, Kazakhstan

zangar.turganov@mail.ru

В настоящее время применение металлических нанопорошков в качестве активной добавки при изготовлении новых материалов является перспективным направлением в технологии композиционных материалов. Использование нанопорошков металлов может способствовать снижению температур иницирования процесса синтеза, интенсификации твердофазного горения, однородному распределению продуктов в конечном материале [1].

Предварительная активация исходных порошков является необходимой технологической операцией при получении многих металлокомпозитных и металлооксидных материалов. В этом отношении для получения новых композиционных и огнеупорных материалов представляются перспективными нанопорошки металлов, подвергшиеся воздействию электронного облучения. В настоящее время имеются лишь косвенные сведения о воздействии излучения на нанопорошки, сопровождающееся тепловыми эффектами, вызванными их повышенной химической активностью, однако макрокинетические особенности твердофазного горения с участием радиационно-активированных нанопорошков не известны [2].

Целью работы является установление эффектов влияния электронного облучения нанопорошков алюминия на температурно – скоростные характеристики алюмотермического горения кристаллического оксида кремния в режиме СВС.

В качестве восстановителя использовались нанопорошки алюминия размерами частиц 90-110 нм и промышленный алюминиевый порошок размерами частиц менее 60 мкм. Содержание нанопорошка варьировалось от 0 до 10% масс. таким образом, что общее содержание алюминия оставалось постоянным и соответствовало стехиометрии полного восстановления оксида кремния.

Температуры горения в режиме СВС определялись пирометром инфракрасного излучения Raitek 3I. Скорость волны горения измеряли термпарным способом с помощью устройства цифровой обработки сигналов, сопряженного с компьютером.

Образцы для проведения СВС изготавливались в виде прессованных цилиндров диаметром 2 см и высотой 4 см.

Облучение металлопорошков электронами выполнялось на линейном электронном ускорителе ЭЛУ-6 Казахского национального университета им. аль-Фараби с энергией пучка 4 МэВ.

Рентгенографические измерения были выполнены на рентгеновском дифрактометре X'Petro PRO с медным источником $\text{CuK}\alpha$. Точность определения межплоскостных расстояний в кристаллических веществах составляет 0,001Å.

На рис. 1 представлена рентгенограмма нанопорошка алюминия, подвергнутого электронному облучению дозой 10 Мрад.

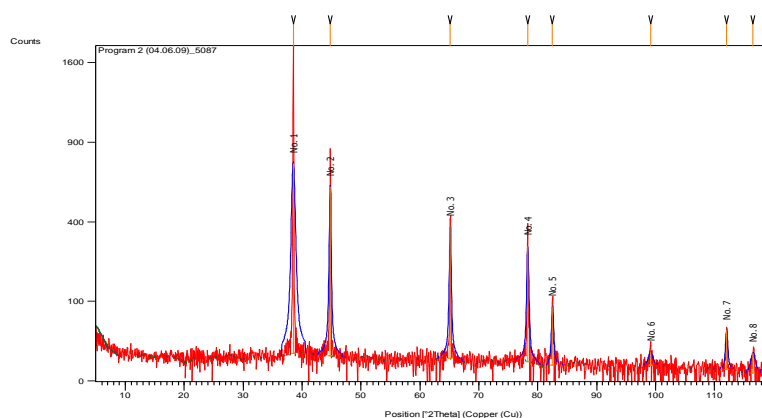


Рисунок 1 – Рентгенограмма нанопорошка алюминия после облучения 10 Мрад

Расшифровка рентгенограмм нанопорошка алюминия при различных дозах электронного облучения приведена в табл. 1, в которой также представлены и референтные межплоскостные расстояния [3].

Табл. 1 – Межплоскостные расстояния в нанопорошках Al

№	(n k l)	d, Å [3]	Дозы облучения, Мрад			
			0	5	10	15
1	(1 1 1)	2,336	2,336	2,336	2,33	2,334
2	(2 0 0)	2,023	2,022	2,023	2,023	2,216
3	(2 2 0)	1,430	1,430	1,431	1,431	1,430
4	(3 1 1)	1,219	1,220	1,220	1,22	1,23
5	(2 2 2)	1,168	1,168	1,168	1,168	1,168
6	(4 0 0)	1,011	-	1,013	1,012	1,012
7	(3 3 1)	0,928	-	0,929	0,929	0,928
8	(4 2 0)	0,904	0,905	0,906	0,906	0,907

Эти результаты указывают, что электронное облучение нанопорошков алюминия приводит к некоторому возрастанию определенных межплоскостных расстояний. Это хорошо видно для плоскостей (4 2 0) и (3 1 1). Основной физический эффект воздействия электронного облучения с энергией до 2 МэВ на твердые тела заключается в ионизации атомов без радикального изменения их положения в решетке. В этом случае в металлической решетке возрастает электростатическое отталкивание ионизованных атомов, которое приводит к неравновесным межатомным и межплоскостным расстояниям.

На рисунке 2 представлены эффекты воздействия облучения нанопорошка алюминия на скорость и температуру горения для стехиометрического соотношения алюминия к оксиду кремния.

Влияние дозы облучения на температуру горения заметно проявляется даже при малом содержании нанопорошка алюминия (2% масс) – чем выше доза, тем выше температура.

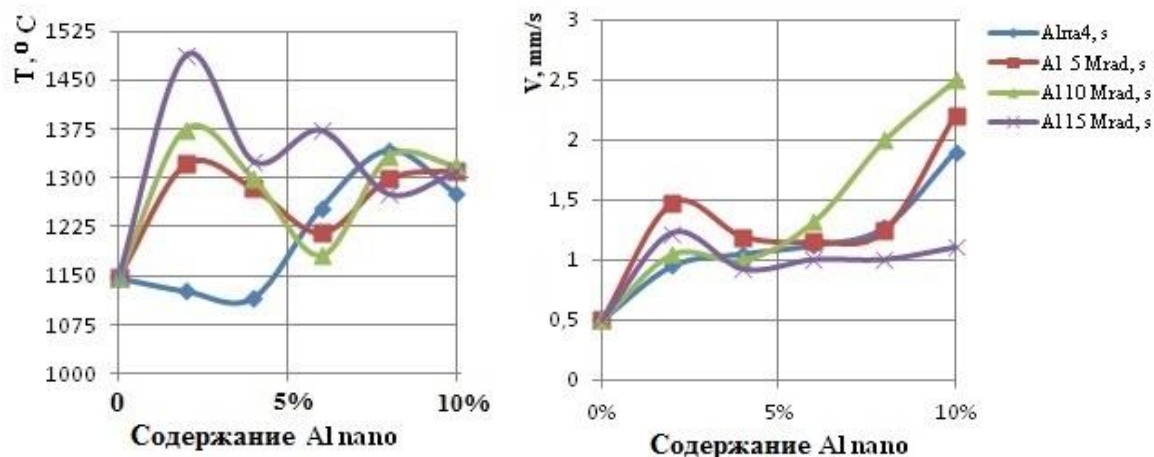


Рис. 2. Температуры и скорости горения оксида кремния в присутствии облученного нанопорошка алюминия.

При содержании нанопорошка 8-10% масс. температуры горения показывают слабую зависимость от дозы облучения и концентрируются около 1300°C. В то же время скорости горения показывают слабую зависимость и от температуры, и от дозы облучения в области 2-8% масс. содержания нанопорошка. Отсутствие корреляции между температурой и скоростью горения свидетельствует о сложном характере химических процессов в волне горения. Можно предположить, что основные химические реакции восстановления оксида кремния протекают в жидкой фазе расплава алюминия с малыми энергиями активации, что приводит к независимости скорости горения от температуры.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- ✓ облучение нанопорошков алюминия приводит к заметному изменению межплоскостных расстояний, особенно (3 1 1) и (4 2 0);
- ✓ облученный нанопорошок алюминия в качестве добавки в экзотермическую систему алюминий-оксид кремния эффективно инициирует процесс СВС и повышает температурно-скоростные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов. Успехи химии 2004. –Т.73, №2-С 157-170
- [2] Sh. Xu Bing, T. Shunichiro, Behavior and bonding mechanisms of aluminum nanopartiles by electron beam irradiation. Nanostructured materials. 1999 V.12, p.915-918
- [3] Chemical Database Service CrystMet <http://cds.dl.ac.uk/cds/datasets/crys/mdf/llmdf.html>

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН СО СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОТКРЫТЫХ ПОР ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАЦИИ БИОМАССЫ

В.И. Уваров¹, В.Э. Лорян¹, И.П. Боровинская¹, М.И. Алымов¹, В.С. Шустов¹
А.С. Федотов², Д.О. Антонов², М.В. Цодиков², А.Г. Гнедовец³, В.А. Зеленский³

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 29.

³Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 49

uvar@ism.ac.ru

Во всём мире промышленность полимерных материалов, производящая синтетические смолы, каучуки, пластмассы, химические волокна, фармацевтические препараты, душистые вещества и др. представляет собой главную и наиболее динамично развивающуюся отрасль много тоннажной нефтехимии. Основой данного производства являются мономеры – различные низкомолекулярные непредельные углеводороды, такие как пропилен, бутadiен, изопрен, стирол и пр. При этом современные способы производства этих мономеров включают в себя многочисленные технологические процессы, такие как нефтепереработка, органический синтез, разделение углеводородных смесей и др. Таким образом, все предложенные до сих пор способы получения этих мономеров являются многостадийными, энергоёмкими и, следовательно, дорогими, а использование в качестве сырья ископаемых топлив, увеличивает экологическую нагрузку на места их производства.

Следует отметить, что образующийся в процессе дегидрирования алифатических углеводородов C₃-C₅, водород представляет большую ценность, т.к. он является одним из основных энергоносителей и химических реагентов XXI века, широко используемым в процессах основного органического и нефтехимического синтеза, производстве аммиака, металлургии, а также пищевой, стекольной, электронной, электротехнической и топливной промышленности. Потенциально водород может использоваться в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и топливных элементах (ТЭ). Растущее потребление водорода обуславливает увеличение мировых объемов его производства, оценивающийся в настоящее время в 65 млн. т/г. Важной особенностью является то, что этот газ имеет практически неограниченную сырьевую базу [1-3].

Работа посвящена разработке каталитически активных мембран для дегидратации и дегидрированию одного из продуктов ферментации биомассы бутилового спирта с получением водорода и бутadiен для синтетические смолы, каучуки, пластмассы, химические волокна, фармацевтические препараты, душистые вещества и др. на керамических мембранах. Показано, что химические превращения в каналах пористых керамических каталитически активных мембранах протекают значительно более интенсивно, чем в традиционном реакторе со стационарным слоем насыпного катализатора, что в первом случае, согласно данным кинетических исследований, является следствием улучшенного масса- и теплообмена. Для активизации процесса дегидрирования бутанола методом золь-гель в открытые поры мембраны наносились кластеры на поверхности открытых пор оксидов меди и цинка. Для изготовления каталитически активных мембран перед прессованием смешивают грубодисперсный и мелкодисперсный порошки оксидов алюминия, причем отношение размера частиц порошка грубодисперсной фракции к размеру частиц порошка мелкодисперсной фракции составляет 5-10, а масса мелкодисперсного порошка составляет 3-20% от массы грубодисперсного порошка, затем

вводят порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния и проводят прессование смеси порошков при давлении 300-900 кг/см² и ее спекание при температуре 1300-1450^oC в атмосфере воздуха, а тонкопористый селективный фильтрующий слой образуют путем последовательного нанесения тонкопористых слоев друг на друга, причем каждый слой создают электрофоретическим осаждением в органическом растворителе суспензии тонкодисперсных частиц окиси алюминия с тонкодисперсными добавками эвтектического состава оксидов алюминия, циркония и иттрия или окиси магния и карбида кремния при напряженности электрического поля от 50 до 300 В/см.

На Рис. 1 представлена микрофотография излома синтезированной мембраны.

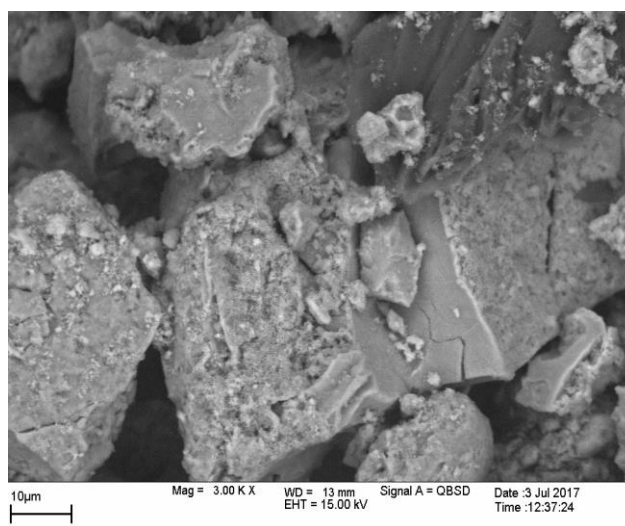


Рис. 1

Были проведены непосредственные измерения величина открытых пор, полученных образцов керамических мембран с помощью ртутного поромера, где величина открытых пор – это эквивалентный гидравлический диаметр канала, по которому движется флюид (газ или жидкость), была измерен по ГОСТ 26849-86 и составлял 5,5-6,5мкм. Открытая пористость образцов, оцененная методом гидростатического взвешивания, составляла 42%. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие восстановленных фаз Ni, Co и Al₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № гранта 17-03-00337.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Мовсумзаде Э.М., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Ялалов М.Р., Совмещение процессов окисления и дегидрирования изоамиленов в производстве изопрена на железокалиевом катализаторе. Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 1. С. 95.
- [2] Junking Sun, Kake Zhu, Feng Gao, Chongmin Wang, Jun Liu, Charles H.F. Paden, and Yong Wang. Direct Conversion of Bio-ethanol to Isobutene on Nanosized Zn_xZr_yO_z Mixed Oxides with Balanced Acid Base Sites. Journal of the American Chemical Society. dx.doi.org/10.1021/ja204235v |J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11096–11099.
- [3] В.И. Уваров, И.П. Боровинская, М.В. Цодиков, В.В. Тепляков и др. «Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическим покрытиями, как «ансамбль» каталитических нано реакторов», Кинетика и Катализ, 2006, том 47, №1, с.29-39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА СВС ДЛЯ ПРОПИТКИ ПОРИСТОГО КАРКАСА ИЗ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ И КРЕМНИЕМ

Э.Р. Умеров, Е.И. Латухин, Е.А. Амосов, Л.В. Журавель

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244
evgelat@yandex.ru

Ранее с помощью метода СВС-прессования был получен алюмокерамический композит с каркасом на основе МАХ-фазы Ti_2AlC [1]. Дальнейшие исследования показали, что расплавы таких металлов как никель могут как препятствовать образованию МАХ-фаз в процессе синтеза, так и разрушать уже сформированные пластины МАХ-фазы [2]. Наиболее широко в технике применяется железо и сплавы на его основе, поэтому целью настоящего исследования являлось изучение возможности пропитки пористого каркаса из МАХ-фазы карбосилицида титана железом и его сплавами с углеродом и кремнием.

Для получения расплава железа и его сплавов использовалась тепловая энергия СВС реакции синтеза карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . Исходные смеси порошков состава $3Ti-1,25Si-2C$ готовили с помощью шаровой мельницы и прессовали в пресс-форме брикеты диаметром 40 мм. Избыточное количество кремния использовали для повышения доли МАХ-фазы в продуктах реакции. Металлический брикет также прессовали из порошков железа, углерода, кремния. Схема взаимного расположения брикетов представлена на рис. 1.

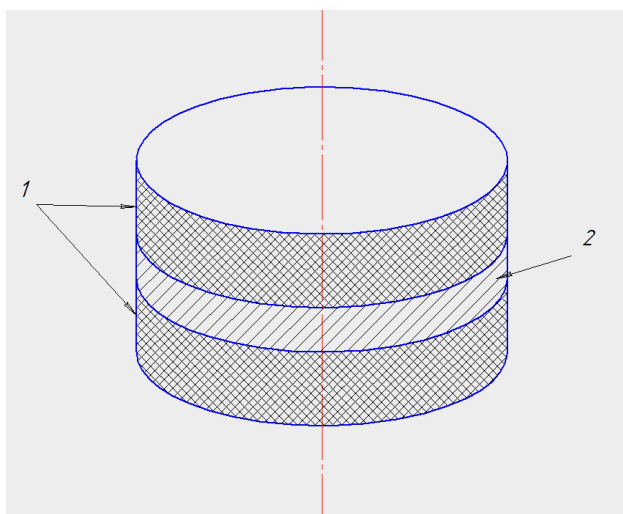


Рис. 1 – Схема получения композиционного материала:
1 – брикеты СВС-шихты, 2 – металлический брикет

Для получения Ti_3SiC_2 использовали прессованные брикеты 1 массой по 20 г и брикеты 2 массой 15г из железа или смеси порошков железа с кремнием или углеродом. Для снижения окисления кислородом воздуха продуктов реакции брикеты располагали в засыпке из речного песка.

Эксперименты показали, что чистое железо после расплавления не пропитывает пористый каркас из продуктов реакции СВС. Рентгенофазовый анализ показал, что в зоне контакта расплава железа с продуктами СВС реакции образуются в основном карбид титана и силициды титана и железа.

Известно [3], что на смачиваемость карбида титана железом существенное влияние оказывают углерод и кремний. Добавление 4% углерода в порошок железа, приводит к

изменению характера пропитки (Рис. 2а). Расплав проникает в поры продуктов реакции. При добавлении 5% кремния характер пропитки меняется еще значительно – расплав равномерно растекается по поверхности порового пространства продуктов реакции и больше напоминает плакирование (Рис. 2б).



Рис. 2 – Скол образца Ti_3SiC_2 после пропитки железом с добавлением:
а) 4% углерода, б) 5% кремния.

В обоих случаях расплав железа впитывался в расположенные сверху и снизу от него каркасы из карбосилицида титана, то есть расплав железа с этими добавками смачивал продукты СВС и под действием капиллярных сил и силы тяжести заполнил поры карбосилицида титана. При добавлении кремния распределение расплава железа по границе контакта с каркасом из Ti_3SiC_2 было равномерным, а при добавлении углерода железо локализовалось на участке инициирования реакции СВС, то есть зажигания шихты.

Таким образом, в условиях СВС при использовании сплавов железа Fe-Si и Fe-C можно получить каркасный композит Fe- Ti_3SiC_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 16-08-00867.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, В.А. Новиков, Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования, Известия вузов. Цветная металлургия 6 (2015) 53-62.
- [2] Е.И. Латухин, А.П. Амосов, Д.В. Борисов. Взаимодействие пористой МАХ-фазы карбосилицида титана с расплавом никеля в условиях процесса СВС, Вестник Самарского ГТУ, серия технические науки 1 (53) (2017), 143-151.
- [3] С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров, Карбид титана: получение, свойства, применение, Металлургия, Москва, 1987.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СВС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CALPHAD-ПОДХОДА: СИСТЕМА Ti-B

Б.Б. Хина¹, М.М. Кулак²

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, г. Минск, Беларусь, 220141

²Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова, 13, г. Витебск, Беларусь, 210023

khina_brs@mail.ru

Термодинамическое моделирование (ТМ) широко применяется в теории и практике СВС для оценки адиабатической температуры горения T_{ad} и равновесного состава продуктов, и служит предварительным этапом для создания более сложных моделей. Сравнение результатов ТМ с экспериментом позволяет сделать заключение о равновесном или неравновесном характере протекания процесса.

Для простейшего случая одной экзотермической реакции величину T_{ad} можно оценить из условия баланса энтальпии изолированной системы в приближении полного превращения реагентов в продукты [1]. Для многокомпонентных многофазных систем значение T_{ad} и равновесный состав системы при T_{ad} можно рассчитать с использованием специализированной (ИСМАН-ТЕРМО [3]) или универсальной компьютерной программы для ТМ, такой как АСТРА-4 [4] и ее Windows-версии Terra. При этом используются справочные данные (например, [2]) по термодинамическим характеристикам неорганических веществ, внесенные в базу данных программы. Однако при этих подходах весьма затруднительно или невозможно учесть влияние нестехиометричности продуктов на их термодинамические параметры (энергию Гиббса G и энтальпию H) и, соответственно, на T_{ad} и равновесный состав системы в случаях, когда образующиеся фазы (соединения, твердые растворы и многокомпонентные расплавы), имеют некоторую область гомогенности. Оценки показывают, что вклад избыточной энтальпии смешения в общую величину G и H твердых нестехиометрических соединений и особенно многокомпонентных расплавов, существующих в высокотемпературной зоне волны СВС, может быть существенным.

В данной работе разработан метод и выполнен расчет величины T_{ad} и равновесного состава продуктов (расплава и твердого тугоплавкого соединения) для бинарной системы Ti-B с использованием подхода CALPAD (CALculation of PHase Diagrams) [5]. При этом использовано теоретическое описание равновесной диаграммы состояния Ti-B [6], в котором термодинамика фазы TiB₂, имеющей узкую область гомогенности, описывается моделью Хиллберта-Стэффансона [7], а бинарная расплава – моделью регулярного раствора. Термодинамические характеристики элементов (Ti и B) в различных фазовых состояниях взяты из базы данных SGTE [8]. При ТМ одновременно рассчитываются фрагменты линий ликвидус и солидус диаграммы Ti-B в выбранной области составов (Ti + βB, где β=0,75-2,25 – мольное отношение реагентов) и адиабатическая температура; полученное значение T_{ad} уточняется в итерационном цикле.

Выполнено сравнение результатов с данными ТМ, полученными по программе Terra с применением модели идеального раствора продуктов взаимодействия [9]. Показано, что расчет на основе CALPHAD-подхода является физически более строгим и позволяет учесть влияние нестехиометричности продуктов, т.е. избыточной энтальпии смешения, на величину T_{ad} .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, И.П. Мержанов, Проблемы горения в химической технологии и металлургии, под. ред. А.Г.Мержанова, ОИХФ, Черноголовка, 1975, с. 174–188.
- [2] O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edition, Oxford,

Pergamon Press, 1979.

- [3] A. Shiryayev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 4 (1995) 351–362.
- [4] Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов, *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*, Металлургия, Москва, 1994.
- [5] H.L.Lukas, S.G.Fries and B.Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [6] X. Ma, C. Li, Z. Du, and W. Zhang. *J. Alloys Compounds* 370 (2004) 149–158.
- [7] M. Hillert and L.-I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3618–3626.
- [8] A.T. Dinsdale, *Calphad* 15 (1991) 317–425.
- [9] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Н.И. Ильиных, С.И. Зайцева, *Докл. Акад. наук (России)* 337 (1994) 775–778.

50-ЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ ДРУЖБЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С СВС. ИСТОРИЯ, УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

К.Г. Шкадинский^{1,2}

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, ул. академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²ФГБУН Институт проблем химической физики РАН Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

В основе химической физики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза лежат фронтальные режимы экзотермического химического превращения, продуктами которого являются практически важные целевые материалы. Многие из этих материалов могут производиться другими технологиями, качественно отличными от СВС. Новые технологии это новые особенности получаемых материалов и изделий из них. Внешне более простая, экономически многообещающая, но сейчас видно, что чем глубже исследования, тем больше возможностей и проблем открывается перед исследователями.

Фронтальные режимы экзотермического превращения в химически активных средах – это процессы типа горения и взрыва. Современная теория горючих газов была предложена Я.Б.Зельдовичем и Д.А.Франк-Каменецким в 1938 г. Но СВС более ориентирована на исходные смеси из конденсированных реагентов и конденсированные продукты реакции. В горении рассматривались модели типа горения порохов. Модель Беляева и Зельдовича рассматривала исходные конденсированные реагенты и газовые продукты. Для СВС процессов более привлекательной была модель безгазового горения. Она получила применение для объяснения процессов фронтальной полимеризации. Тем более Б.В.Новожиловым в 1960 г. была исследована структура фронта горения и получено выражение для скорости распространения фронта. Истоки появления самой модели мне точно неизвестны, но самая ранняя ссылка, найденная мной, соответствует 1940 годам. Интересно, что с ее помощью в журнале *Proceeding Cambridge Philosophic Society* 42(1946), 166 в статье *The combustion of wood* исследовались процессы методами численного моделирования на механических счетных машинках. Настоящий расцвет возможностей этой приходится на анализе процессов СВС. В дальнейшем потребовалась фильтрационного горения, которая переключалась с моделями реакторов вытеснения, которая включает пористый скелет катализатора с фильтрационным транспортом реагента (флюида). Близкая модель с учетом транспорта образующегося расплава, управляемого гравитацией или центробежными силами целесообразна в СВС-металлургии. Обе описывают квазистационарные фронтальные режимы горения. Конечно, были и будут другие модели по мере их необходимости. Конечно, теория горения дала СВС подходы описания макрокинетики химического взаимодействия.

Практически все математические формулировки модели требуют умения и разработки методов решения нелинейных задач. Большинство из них относится к классу так называемых “жестких” систем, для которых характерно существование большого разброса определяющих пространственных и временных параметров. Аналитического решения здесь ждать не приходится. Успехом будет получение приближенного решения, например асимптотическими методами. Примеры такого подхода демонстрировал Я.Б.Зельдович и др. СВС повезло снова, он появился и развивался на волне бурного развития вычислительной техники и приближенных численных методов, развития механики многокомпонентных химически активных сплошных сред. Конечно, в значительной мере здесь повлияли другие направления (например, создание ракетной техники и ракетных топлив). Здесь следует отметить роль А.Г.Мержанова, который правильно оценил открывающиеся возможности и создал коллектив единомышленников.

Для СВС стал доступным анализ нелинейных процессов. Экспериментально и теоретически исследованы нелинейные фронтальные структуры. Рассмотрены вопросы их

инициирования (вопросы зажигания), вопросы теплового взрыва для различных систем и форм сосудов. Изучены процессы в реакторах с учетом новых составов и их определяющих характеристик. На языке математики: исследуются пространственные распределения поля температуры, полей концентраций исходных реагентов и продуктов взаимодействия, что определяет структуру фронта. Определяется изменение структуры фронта во времени, следовательно, и скорость распространения фронта. Все это вычисляется для совокупности значений определяющих параметров, что позволяет определять функциональную зависимость структуры фронта от них. Зависимость от времени структуры позволяет отслеживать динамические характеристики фронта, изучать процесс при зажигании или погасании. Вычислительный эксперимент можно идентично повторить и выяснить физическую или химическую природу обнаруженного эффекта. Полученная информация может быть использована для получения приближенных аналитических выражений, характеризующих процесс. Исследованы диссипативные структуры, вопросы существования фронтальных режимов, вопросы их единственности (или неединственности), устойчивости стационарных и квазистационарных фронтальных режимов. В случае неустойчивости стационарного фронта обнаружены ранее неизвестные периодические фронтальные режимы. Исследованы не только одномерные фронтальные режимы, но многомерные. Теперь сотрудники могли гордиться своими успехами и существенно пополнять ими теорию горения. Отметим, что почти все исследования обсуждались совместно экспериментаторами и теоретиками. По многим вопросам коллектив признавался лидером как внутри страны, так и за рубежом.

Сейчас мы отмечаем юбилей и время сделать соответствующий анализ достигнутого. Другое время, другой коллектив. Следует с благодарностью отметить энтузиазм и труд коллектива, многих уже нет в живых. Всего в краткой заметке не скажешь. В коллективе новые люди. От их работоспособности и таланта зависит будущее СВС и его польза стране. Сейчас нас подталкивают к интенсификации труда. И раньше к этому стремились. Важно, чтобы качество наших статей отвечало высоким стандартам, чтобы сотрудники всегда могли гордиться достигнутым. Мне кажется, что у СВС есть будущее и оно достижимое, если коллектив будет единым при решении проблем.

АМОΡФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СПЛАВЛЕНИЕМ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

Н.Ф. Шкодич^{1,2}, А.С. Рогачев^{1,2}, С.Г. Вадченко¹, Д.Ю. Ковалев¹, И.Д. Ковалев¹,
А.А. Непапушев², С.С. Рувимов³, А.С. Мукасьян^{2,3}

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский проект, 4, 119049, Россия

³Университет Нотр Дам, Индиана, Нотр Дам, 46556, США

n.f.shkodich@mail.ru

В последние годы проявляется исключительно большой интерес к новому классу материалов – аморфным металлам, называемым также металлическими стеклами. Впервые металлический сплав с некристаллической структурой был получен в 1960-м году группой исследователей во главе с профессором Дювезом [1] путем быстрой закалки жидкого сплава Au-Si до температуры быстрого азота. Благодаря сверхбыстрому охлаждению (скорость охлаждения 10^6 - 10^8 К/с и выше) атомы расплавленного металла, находясь в неупорядоченном положении, не успевали перестроиться и процесс кристаллизации подавлялся. Это открытие внесло существенный вклад в науку о металлах и дало старт активному развитию аморфных металлических сплавов (АМС) в различных областях промышленности [2,3].

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов АМС приводит к таким изменениям их магнитных, механических и химических свойств, которые не наблюдаются в кристаллических материалах [2, 4, 5].

Наиболее часто для получения АМС используют методы закалки из жидкого состояния, и методы закалки из газовой фазы (ионно-плазменное распыление, термическое испарение). Реже встречаются методы электролитического и химического осаждения, метод лазерного глазурирования.

Альтернативный подход к получению АМС заключается в аморфизации порошков и порошковых смесей с помощью интенсивного механического воздействия, например, при обработке в шаровых планетарных мельницах. Преимущества этого метода - в относительно высокой производительности, простоте, отсутствие высоких температур. Методом механической активации удается получать пересыщенные твердые растворы, интерметаллиды, нанокompозиты, аморфные сплавы, наноструктурированные псевдосплавы [6-8].

Большое внимание уделяется аморфным металлическим сплавам на основе меди, полученным методом механического размoла. Так, в работе [9] методом механического воздействия на материал в планетарной мельнице до 115 часов получали аморфные порошки $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$. В [10] для получения аморфных Cu-Ti сплавов потребовалось 50 часов механической обработки. А в [11] - после 8 часов механического размoла наблюдали аморфную фазу Cu-Ti.

В данном исследовании для получения сплава Cu-Ti с аморфной структурой использовали метод высокоэнергетической механической обработки продолжительностью не более 20 минут. По данным РСА доля аморфной фазы составила 93%. Исследования методами ПЭМ, электронной дифракции показали, что материал состоит преимущественно из аморфной фазы с незначительным содержанием нанокристаллических областей размерами 2-8 нм.

Термическую стабильность аморфного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, его переход в кристаллическое состояние исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева и методом динамической рентгенографии (TRXRD).

По данным ДСК в зависимости от скорости нагрева процесс кристаллизации аморфной фазы $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ происходит в интервале температур 336°C - 369°C . Значение энергии активации кристаллизации, полученное из уравнения Kissinger [12] составило $199 \pm 4 \text{ кДж/моль}$.

Метод динамической рентгенографии показал, что аморфно-кристаллический переход в системе $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ происходит без плавления, а температура начала перехода, составляющая $\sim 300^\circ\text{C}$, существенно ниже температуры плавления в системе Cu-Ti (982°C). Исходя из длительности формирования дифракционных линий CuTi можно предположить диффузионный механизм перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое состояние. При исследовании кристаллизации аморфного сплава CuTi , полученного спиннингованием, был обнаружен взрывной характер кристаллизации [13], протекающей за время менее 0.5 секунды. Существенные отличия в механизме кристаллизации аморфных сплавов CuTi , полученных спиннингованием и механической активацией, очевидно связаны со структурными особенностями материала, синтезированного разными методами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys. *Journal of Applied Physics*. 1960. Vol. 31. P. 1136–1137.
- [2] Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы: Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328с.
- [3] Davidson M., Roberts S., Castro G., Dillon R.P., Kunz A., Kozachkov H., Demetriou M.D., Johnson W.L., Nutt S. and Hofmann D.C. Investigating Amorphous Metal Composite Architectures as Spacecraft Shielding Advanced Engineering Materials. 2013. Vol.15. Iss. 1–2. P. 27–33.
- [4] Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы. Соросовский образовательный журнал. 1997. № 4. С. 73–78.
- [5] Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурированных материалов. М.: Изд. дом. «МГИУ», 2007, – 424 с.
- [6] Koch C., Cavin O. B., McKamey C. G. and Scarbrough J. O. Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*. 1983. Vol. 43. 1017-1019.
- [7] Politis C. Nanostructured and Amorphous Materials by Mechanical Alloying. *Chinese Physics*. 2001. Vol. 10. P. 31–35.
- [8] Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 617. P. 39–46
- [9] Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I, Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu-M (M-Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*. 1997. Iss. 226-228. P. 1074–1078.
- [10] Savin V.V. and Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu-Ti System with mechanical activation of powder mixtures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1998. Vol. 37. Iss. 7. P. 448–457.
- [11] Guwer A., Nowosielski R., Borowski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*. 2014. Vol. 21. P. 265–271.
- [12] H.E. Kissinger, *J. Res. NBS* 57 (1956) 217.
- [13] Д. Ю. Ковалев, и др. ДАН, 2017, том 473, № 1, с. 1–4.

О ДОСТИЖЕНИЯХ НАУКИ И ПРАКТИКИ СВС И НОВЫХ НЕРЕШЕННЫХ ЗАДАЧАХ

А.С. Штейнберг^{1,2}

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²ALOFT Chemical Engineering. & Materials Science, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA, 94708, USA

ashteinberg@gmail.com

Кратко рассмотрены наиболее яркие общепризнанные результаты науки и практики СВС. Показано, что предложенное А.Г.Мержановым и его школой использование и развитие классической теории горения позволило получить красивые соотношения, описывающие важные закономерности распространения фронта СВС и многие особенности продуктов синтеза в гетерогенных системах. Некоторые вопросы, относящиеся к безгазовому горению остались, однако, нерешенными, на что неоднократно указывал А.Г. Мержанов. Этим проблемам и их решению посвящена основная часть сообщения.

Показано, что, если в классической теории горения использовались преимущественно термодинамические представления, дающие правильные значения максимальной температуры горения (важнейшей величины, определяющей скорость распространения фронта пламени), в СВС эта характеристика не является наиболее важной. Свойства получаемого продукта СВС в огромной степени зависят от других параметров. К ним относятся характеристики процессов и в предпламенной зоне (дегазация, плавление и капиллярное растекание и др.) и, особенно, в зоне остывания продукта первичного синтеза. В этой зоне реализуются такие практически неизученные процессы как кристаллизация расплавленных и аморфных продуктов, а также спекание остывающих порошков. Впрочем, и в теории распространения фронта СВС долгое время оставались невыясненными вопросы о кинетике процесса, определяющей скорость движения фронта пламени. Полагалось, что скорость взаимодействия компонентов смеси лимитируется реакционной твердофазной диффузией с огромным диапазоном энергий активации. Однако наиболее противоречащими этому представлению были практически одинаковые скорости горения самых разнообразных смесей. Этот факт наводил на мысль, что определяющими скоростью первичного взаимодействия являются процессы диффузии в жидкой фазе расплава одного из исходных компонентов или в расплавленной эвтектике, образующейся при взаимодействии этого компонента с посторонними примесями. Эти представления, подтвержденные экспериментами по СВС в многослойных образцах из фольговых лент (Ni + Al и др.), легли в основу простой теории скорости безгазового СВС, в которой количественно описывалась зависимость скорости горения от дисперсности реагентов. Однако более интересными являются новые качественные результаты по некоторым закономерностям, характерным как для СВС в целом, так и для его отдельных стадий. Представлены данные по кинетике и макрокинетике быстрого взаимодействия компонентов безгазового СВС в статических условиях и под воздействием высокоскоростной (сотни м/с) деформации смесевго образца. Эти результаты получены с использованием новых экспериментальных методик и установок. Было показано, что при одинаковых высоких температурах в зоне взаимодействия скорости реакции при быстром деформировании смеси на 5-6 порядков выше, чем в образце, быстро нагреваемом в статических условиях. Этот экспериментальный результат позволил обосновать заключение о механо-химической природе взаимодействия в СВС-смесьях при их высокоскоростном нагружении и деформировании. Таким образом, в наших работах с В.Е.Фортовым была обоснована подтвержденная в дальнейшем теория о возможности безгазовой детонации.

В разделе, относящемся к новым теоретическим и практическим результатам по безгазовому СВС инструментальных изделий, рассмотрено ранее не анализировавшееся влияние продолжительности остывания продукта на его свойства. Показано в частности, что при медленном остывании крупногабаритных образцов (полученных СВС с

прессованием) и менее крупных образцов (полученных с применением электротеплового взрыва или с управлением длительности остывания за счёт джоулева нагрева) возможно изготовление качественно новых материалов и изделий, получение которых методами классической порошковой и керамической технологий не представляется возможным.

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СВС-ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

А.М. Шульпеков

Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия

Тонкопленочные покрытия в настоящее время находят широкое применение в качестве нагревательных элементов. Такие нагреватели обычно получают нанесением смеси электропроводящего порошка со стеклом. В процессе термообработки стекло расплавляется и связывает частицы порошка между собой, обеспечивая электрический контакт между ними [1]. Как правило для этого необходимы температуры 800-1000°C, что усложняет технологию, требует применения дорогостоящих энергоемких высокотемпературных печей. Используя преимущества самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) можно получать большие температуры при низких энергозатратах.

Целью работы является изучение процессов, протекающих в тонких слоях порошковой системы PbO_2 -В с добавлением электропроводящих порошков (сплав РС5402, Ti_3SiC_2) и диэлектрических (свинцово-силикатное стекло, ZrO_2) в качестве наполнителя в режиме «теплого взрыва». Образующееся в результате реакции бор-свинцовое стекло (PbO_2 - B_2O_3) выполняет роль связующего электропроводящих композиционных покрытий. Высокая температура (около 1000°C), необходимая для образования и расплавления стекла реализуется за счет экзотермических реакций между компонентами порошковой смеси при небольшом начальном ее подогреве до 200-400°C в режиме так называемого «теплого взрыва». Карбосилицид титана обладает высокой электропроводностью, стойкостью к окислению на воздухе до температуры около 1000°C и является перспективным материалом для создания плоских нагревательных элементов с повышенной рабочей температурой [2].

В работе использовали оксид свинца(IV) «Ч» ТУ 6-09-5413-89, бор черный, сплав РС5402, свинцово-силикатное стекло, ZrO_2 . Карбосилицид титана, синтезировали в реакторе постоянного давления в среде аргона [3]. Исходные компоненты измельчали в мельнице в среде изопропилового спирта в течение 5 мин. Размер частиц порошка не превышал 5 мкм. Смесь порошков бора, PbO_2 и наполнителя в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на медную фольгу толщиной 20 мкм и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Состав смеси рассчитывали исходя из уравнения: $3PbO_2 + 2B = 3PbO + B_2O_3$. Полученный образец помещали в электрическую печь, подключенную к ЛАТРу с установленной внутри термопарой. Образец нижней стороной непосредственно касался термопары. Регулирование напряжения на печи позволяло изменять скорость нагрева в диапазоне 0,02-2 град/сек. Термопара подключалась через АЦП к персональному компьютеру, что позволяло производить запись термограмм.

В работе изучено влияние скорости нагрева V , количества наполнителя на температуру начала инициирования процесса T_{ing} , температуру максимума T_{max} (Рис. 1).

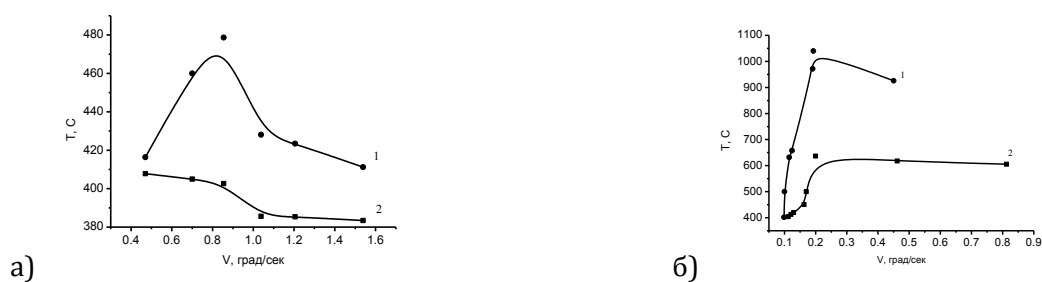


Рис 1. Максимальная температура (кривая 1) и температура инициирования (кривая 2) процесса в реакционной смеси с добавлением стекла (а) и порошка сплава РС5402. кривые: 1 – 50 мас. %, 2- 70 мас. % порошка сплава (б).

Кроме того, определяли минимальную скорость нагрева, выше которой процесс переходил в режим «теплового взрыва». Установлено, что минимальная скорость нагрева, выше которой процесс переходил в режим теплового взрыва, находилась в пределах 0.06-0.1 град./сек. Скорость нагрева в наибольшей степени влияет на максимальную температуру реакции и в наименьшей – на температуру инициирования реакции (Рис.1а). Причем, увеличение скорости нагрева до определенной величины приводит к повышению максимальной температуры реакции. При дальнейшем повышении скорости нагрева T_{max} либо уменьшается, либо стабилизируется на определенной величине. Уменьшение T_{max} при повышении скорости нагрева связана, как было показано в предыдущих исследованиях [3] с испарением образующихся продуктов реакции – оксидов бора и свинца. Увеличение содержания наполнителя в реакционной смеси приводит к значительному уменьшению T_{max} (Рис 1б).

Электрическое сопротивление покрытий зависит от скорости нагрева образца и содержания электропроводящего наполнителя, например, карбосилицида титана (Рис. 2). При этом, с одной стороны, увеличение скорости нагрева приводит к увеличению T_{max} , а при температуре выше 600°C наблюдается окисление порошка, что приводит к резкому возрастанию сопротивления покрытия.

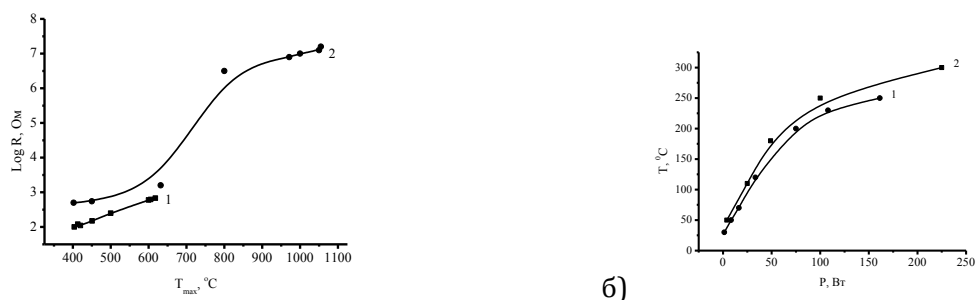


Рис. 2 Электрическое сопротивление покрытий (а), и зависимость температуры нагревателя от подаваемой мощности (б). Содержание Ti_3SiC_2 в смеси: 1 – 70 мас. %, 2 - 50 мас. %.

С другой стороны, увеличение содержания наполнителя снижает T_{max} , но снижает сопротивление покрытия за счет уменьшения числа контактов между частицами порошка. Эксперимент показал, что при содержании порошка карбосилицида титана в смеси 50-70 мас. % и $T_{max} = 400-600$ °C удастся получить покрытия с электрическим сопротивлением менее 1000 Ом с достаточной однородностью и адгезией к подложке (Рис. 2а).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Нагревательный элемент: пат. 55241 РФ / А.П. Арзин, В.П. Воронин, В.В. Гузеев, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Г. Е. Руденский, Е.Г. Хоробрая, А.М. Шульпеков. – №2006106931/22; заяв. 09.03.2006 опубл. 27.07.2006 бюл. № 21. – 2 с.
- [2] Miladin Radovic, Michel W. Barsoum MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92. – pp. 20-25.
- [3] Шульпеков А.М., Лепаква О.К., Дюкарев М.А. Получение материалов на основе карбида и карбосилицида титана с использованием титансодержащих сплавов для наполнения электропроводящих полимерных компаундов // Перспективные материалы. – 2013. – №9. – С. 75-80.
- [4] А.М. Шульпеков. Получение электропроводящих покрытий в процессе СВС в тонких слоях порошковой смеси CuO-B. // VII международный симпозиум «Горение и плазмохимия». – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – С. 109-113.

ЭЛЕКТРОТЕПЛОЙ ВЗРЫВ СМЕСИ ТИТАН-САЖА: ТЕПЛОВЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

В.А. Щербаков, С.А. Бостанджиян, А.В. Щербаков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия

vladimir@ism.ac.ru

В работе представлены результаты исследования закономерностей электротеплового взрыва (ЭТВ) смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Получены экспериментальные зависимости тепловых и электрических параметров ЭТВ от мощности электрического нагрева. Показано, что на большей части стадии теплового взрыва скорость роста температуры остается практически постоянной. Рассмотрено влияние взаимодействия реагентов на стадии предвзрывного нагрева на температуру воспламенения и максимальную температуру ЭТВ. Описана методика определения времени и температуры воспламенения, основанная на измерении тепловых и электрических параметров ЭТВ. Установлено, что на стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление смеси уменьшается на 90–95% (Рис. 1).

Изучена кинетика и механизм высокотемпературного взаимодействия при ЭТВ смеси титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Получены температурные зависимости мощности тепловыделения и рассчитаны эффективные значения энергии активации. Показано, что на стадии теплового взрыва скорость роста температуры не зависит от мощности электрического нагрева. Максимальная мощность химического тепловыделения достигается в интервале температур 700–1000К, что значительно ниже температуры плавления титана. Показано, что при температуре выше температуры плавления титана увеличение скорости нагрева не происходит (Рис. 2).

Изучено формирование микроструктуры промежуточного и конечного продуктов взаимодействия. На рис. 3 представлена микроструктура продуктов взаимодействия, сформировавшихся на стадии предвзрывного нагрева. Видно, что в исходных частицах титана образовался продукт, состоящий из ядра и оболочки. Ядро - твердый раствор углерода в титане ($TiC_{0,1}$), а оболочка толщиной 1–2 мкм - карбид титана (TiC). В ходе экзотермического взаимодействия увеличивается толщина оболочки и содержание углерода в ядре. При температуре плавления титана глубина превращения составляет 50–60%. Плавление ядра не приводит к росту мощности тепловыделения, так как образовавшаяся жидкая фаза представляет собой насыщенный расплав углерода в титане. Большая часть жидкой фазы находится в оболочке, которая препятствует ее растеканию. Важно отметить, что образование карбида титана сопровождается появлением в оболочке многочисленных микропор. Это обусловлено возникновением в оболочке растягивающих напряжений, так как плотность карбида титана выше плотности титана. Уменьшение объема приводит к растяжению оболочки и появлению микропор. Образование микропор в оболочке (нарушение сплошности) обеспечивает высокую скорость массопереноса углерода. Этим можно объяснить высокую скорость экзотермического взаимодействия и слабое его торможение конечным продуктом.

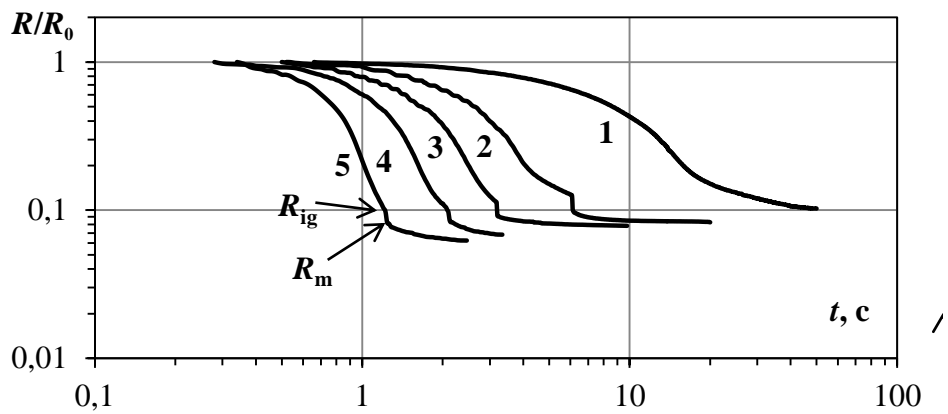


Рис. 1. Зависимости электросопротивления образца от времени, полученные при $p = 48$ МПа и U (В): 1– 3; 2– 4; 3– 6; 4– 9; 5– 11.

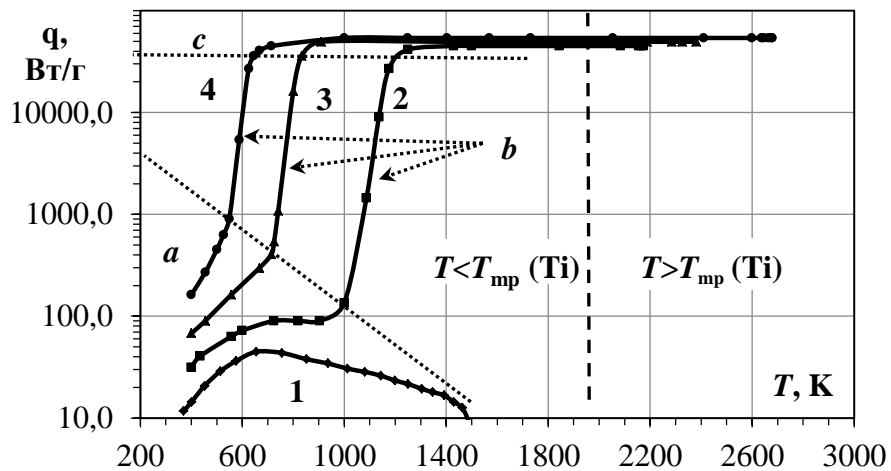


Рис. 2. Температурные зависимости скорости роста температуры, полученные при $p = 48$ МПа и U (В): (1) 3; (2) 4; (3) 9; (4) 11.

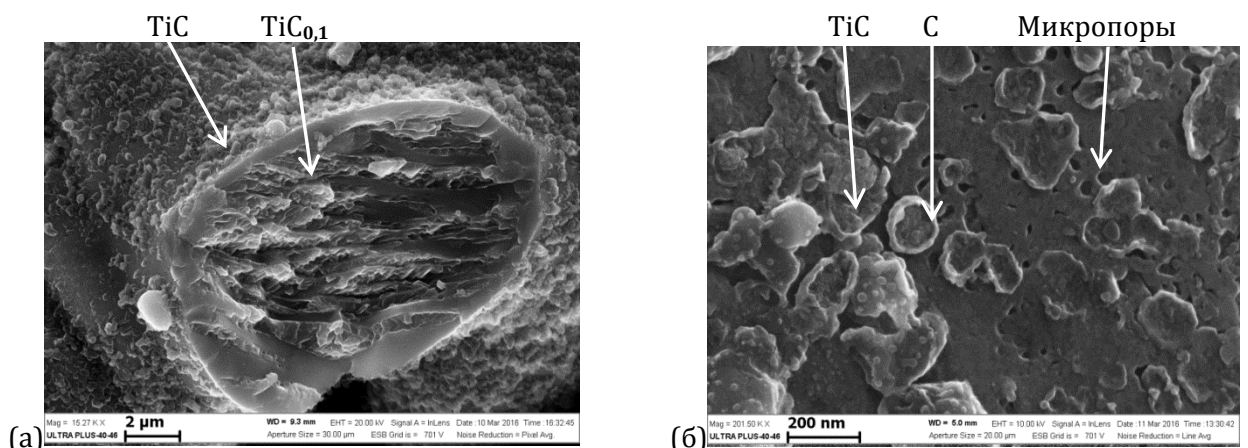


Рис. 3. Микроструктура продуктов взаимодействия, сформировавшаяся на стадии предвзрывного нагреве образца в течение 10 секунд при $P = 48$ МПа и $U = 3$ В. (а) – скол, (б) – поверхность частицы титана.

СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С КЕРАМИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ

В.А. Щербаков, А.Н. Грядун

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия

vladimir@ism.ac.ru

Разработка тугоплавких керамических композитов, сохраняющих работоспособность в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, является актуальной задачей развития современных технологий машиностроения, металлообработки, атомной энергетики, авиастроения. Перспективными материалами для решения этих задач являются высокотемпературные керамические композиты на основе систем V_4C-TiB_2 , V_4C-ZrB_2 обладающие низким удельным весом, высокой твердостью, прочностью, коррозионной стойкостью в экстремальных условиях эксплуатации.

Перспективным способом получения керамических композитов является СВС-компактирование. Достоинствами метода являются: простота аппаратного оформления, практическое отсутствие затрат электроэнергии, малое время процесса и возможность получения крупногабаритных изделий из керамических композитов.

Цель работы – исследование возможности получения методом СВС-компактирования высокотемпературных керамических композитов на основе боридов титана и циркония с использованием керамической матрицы V_4C , а также исследование влияния состава реакционной смеси на формирование фазового состава и микроструктуры СВС-композитов и на физико-механические характеристики этих композитов.

Термодинамический анализ СВС-систем показал, что равновесными продуктами синтеза являются тугоплавкие соединения, которые используются в качестве дисперсной фазы (TiB_2 и ZrB_2) и керамической связки (V_4C).

Для повышения эффективности компактирования и уменьшения остаточной пористости целевого продукта экзотермический синтез осуществляли с использованием химической печи. Химическая печь была спрессована из стехиометрической смеси порошков титана и бора и состояла из двух слоев, между которыми помещалась исходная заготовка. Это позволило увеличить долю жидкой фазы в конечном продукте и уменьшить скорость его остывания.

Рентгенофазовый и микроструктурный анализы показали, что конечными продуктами синтеза являются тугоплавкие соединения TiB_2 , ZrB_2 и V_4C . Изучено влияние состава реакционной смеси на формирование фазового состава и микроструктуры керамических композитов. Установлено, что содержание связки V_4C оказывает существенное влияние на формирование микроструктуры СВС-композитов V_4C-TiB_2 и V_4C-ZrB_2 . Исследования показали, что оба композита состоят из дисперсной фазы – TiB_2 , ZrB_2 и керамической связки – V_4C . На рис. 1 представлены микроструктуры СВС-композитов TiB_2-V_4C . Видно, что они состоят из дисперсной фазы – TiB_2 (светлая фаза) и керамической связки - V_4C (темная фаза). При содержании V_4C 20 мас. % средний размер частиц диборида титана составляет 10–15 мкм (см. рис. 1а). Благодаря хорошему смачиванию расплавленный карбид бора равномерно растекся по поверхности твердых частиц TiB_2 . С увеличением содержания V_4C в конечном продукте до 50% средний размер зерен TiB_2 уменьшился до 1–0,5 мкм (рис. 1д), что обусловлено уменьшением температуры экзотермического синтеза.

С увеличением содержания V_4C в конечном продукте до 50% средний размер зерен TiB_2 уменьшился до 1 – 0,5 мкм, что обусловлено уменьшением температуры горения. Для

полученного керамического композита V_4C-TiB_2 при содержании связки (V_4C) в композите 30 – 40 мас. % достигается твердость по Виккерсу $HV = 39,1 - 44,8$ ГПа и предел прочности при изгибе $\sigma_{изг} = 140 - 210$ МПа.

На рис. 2 представлены микроструктуры СВС-композитов ZrB_2-V_4C .

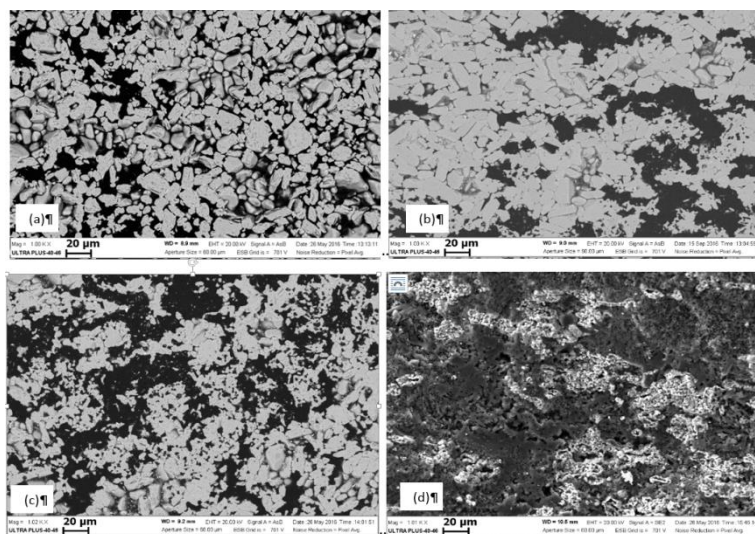


Рис. 1. Микроструктура керамических композитов xV_4C-TiB_2 : $x = 20$ (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d) мас. %

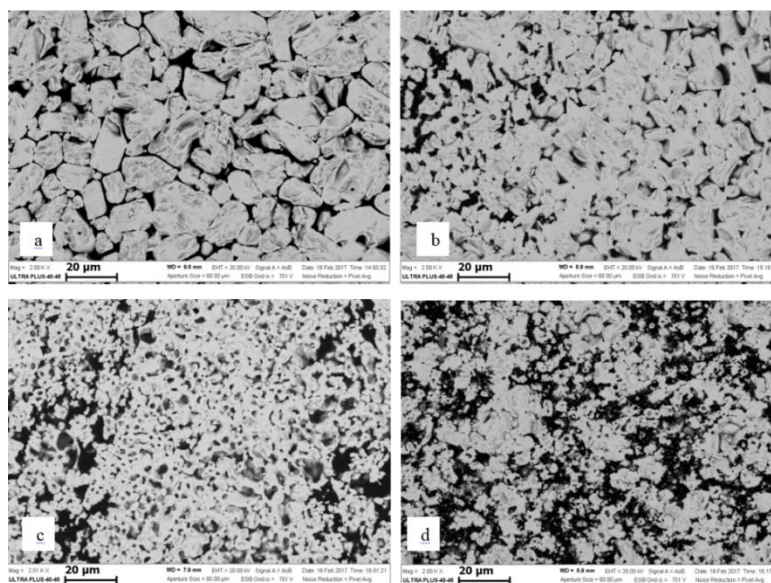


Рис. 2. Микроструктура керамических композитов xV_4C-ZrB_2 : $x = 5$ (a), 10 (b), 15 (c), 20 (d) мас. %. Светлая фаза – ZrB_2 , темная – V_4C .

Видно, что они состоят из дисперсной фазы ZrB_2 (светлая фаза) и керамической связки V_4C (темная фаза). Благодаря хорошему смачиванию расплавленный карбид бора равномерно растекся по поверхности твердых частиц ZrB_2 . При содержании связки V_4C менее 10 мас. % формируется однородный керамический композит V_4C-ZrB_2 с размером зерен ZrB_2 10–20 мкм (рис. 2 a,b). Увеличение содержания V_4C до 20 масс. % приводит к уменьшению размера частиц ZrB_2 до 2–5 мкм и формированию композита с неоднородной микроструктурой (рис. 2 c,d). При содержании керамической связки (V_4C) в композите 15–20 мас. % достигается твердость по Виккерсу $HV = 24,5$ ГПа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант №).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ni–Al–Me (Me = W, Ta, Mo) В ПРОЦЕССЕ СВС

А.С. Щукин¹, А.Е. Сычѳв¹, D. Vrel²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия

²Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, LSPM, CNRS – UPR3407, Villetaneuse, France
shchukin@ism.ac.ru

При кристаллизации расплавов в тройных системах Ni–Al–Me (Me = W, Mo, Ta) различных составов образуются псевдобинарные эвтектики на основе интерметаллидов никеля – NiAl и Ni₃Al [1, 2]. В системе Ni–Al–W существуют равновесные состояния NiAl–W, Ni₃Al–W, Ni–Ni₃Al–W [3]. В системе Ni–Al–Mo существуют равновесия NiAl–Mo, Ni₃Al–Mo, Ni–Ni₃Al–Mo, Ni₃Al–MoNi, Ni₃Al–MoNi₃, Ni₃Al–MoNi₄ [3]. В системе Ni–Al–Ta существует псевдобинарное равновесие Ni₃Al–TaNi₃, и вследствие образования тройных соединений известно существование эвтектик NiAl–TaNiAl, TaNi₃–TaNi₆Al, Ni₃Al–TaNi₆Al, Ni–TaNi₃–TaNi₆Al, а так же перитектики NiAl+TaNiAl+L↔TaNi₂Al [3]. Наличие таких фазовых равновесий приводит к созданию высокотемпературных эвтектических сплавов на основе интерметаллидов никеля, дисперсно-упрочненных микронными и субмикронными включениями из тугоплавких металлов, их сплавов и высокотвѳрдых тройных фаз Лавеса и Геслера [1, 2]. Направленная кристаллизация эвтектических сплавов на основе NiAl с последующим вытравливанием матрицы позволяет получать длинномерные волокна толщиной несколько микрон из тугоплавких металлов и сплавов на их основе [4].

В данной работе исследовано взаимодействие расплава на основе Ni–Al с подложками из тугоплавких металлов W, Mo и Ta. Для образования расплава использовался метод СВС, который обладает высокой энергетической эффективностью и большой скоростью нагрева. Эксперименты проводили в среде Ar при 1 атм, использовали образцы массой не более 10 г без дополнительной теплоизоляции, что обеспечивало быстрое охлаждение расплава – существование жидкой фазы около 2–5 секунд. Температура горения системы Ni–Al составляет около 1640°C. Несмотря на малое время контакта расплава с тугоплавкими подложками и температуру, недостаточную для их плавления, во всех случаях происходило образование сварного соединения между подложками и интерметаллидом на основе NiAl. Ширина переходной зоны варьируется в диапазоне около 100–500 мкм. Для исследования тонких структурных составляющих переходных зон использовали химическое травление в смеси HCl+H₂O₂, что позволяет удалить матрицу NiAl, не затронув компоненты из тугоплавких металлов и тройные фазы.

После химического травления было обнаружено, что:

1. на поверхности W подложки сформировалось покрытие из округлых зародышей дендритов W (Рис. 1а),
2. в переходных зонах NiAl–W и NiAl–Mo образовались сильно разветвлѳнные пучки нитей из соответствующих тугоплавких металлов, как результат селективного вытравливания псевдобинарных эвтектик (Рис. 1б),
3. в переходной зоне NiAl–Ta образовалось плотно прилегающее к подложке покрытие из тройной фазы Лавеса TaNiAl в виде пористой структуры (Рис. 1в),
4. в переходной зоне NiAl–Ta между Ta подложкой и фазой TaNiAl обнаружен субмикронный слой предположительной фазы Ta₅Ni₂Al₃ (Рис. 1г).

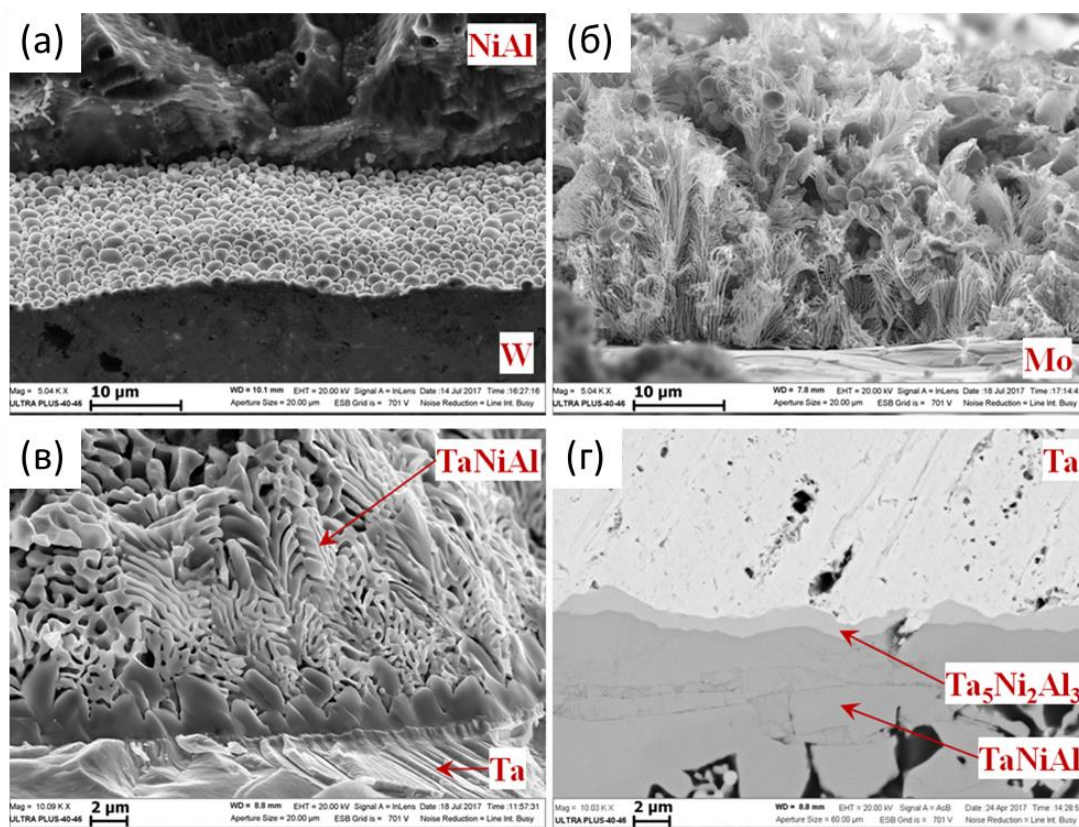


Рис. 1. Структурные составляющие переходных зон между тугоплавкими металлами и интерметаллидом NiAl после химического травления (а, б, в) и формирование тройной фазы с высоким содержанием Ta между Ta подложкой и фазой TaNiAl (г).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Frommeyer G., Rablbauer R. High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies. Steel Research International. 2008. Vol. 79, No. 7, pp. 507–512. DOI: 10.1002/srin.200806159
- [2] Санин В.Н., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Центробежная СВС–металлургия эвтектических сплавов на основе алюминида никеля. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. №3, с.35–42. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-35-42
- [3] Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Light Metal Systems. Part 3. DOI: 10.1007/b96194
- [4] Sprenger H., Richter H., Nickl J.J. Unidirectional solidification of Ni–Mo–Al eutectic alloys. Journal of Materials Science. 1976. Vol. 11, No. 11, pp. 2075–2081 DOI: 10.1007/PL00020335

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ПОДХОДОВ, УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ, СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ

В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.А. Горшков

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия
yukh@ism.ac.ru

Композиционные материалы (КМ) широко используются в технике. Состав, структура и свойства композиционных материалов, в зависимости от их использования, могут быть различны. Наиболее распространены композиции, в которых один из материалов образует матрицу, в которой равномерно распределены частицы другого материала. К таким КМ относятся твердые сплавы и жаропрочные материалы. К другому типу КМ относятся функционально-градиентные и слоистые материалы. В функционально-градиентных КМ соотношение разнородных материалов (например, твердого и пластичного) меняются по высоте. В слоистых КМ материалы пространственно разделены, а зона их взаимного проникновения либо узка, либо вовсе отсутствует (например, стальные трубы с керамическим защитным покрытием).

КМ получают, как правило, методами классической или порошковой металлургии. Перспективу промышленного освоения имеют технологические варианты Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), такие как СВС-прессование, СВС-экструзия и СВС-сварка [1, 2].

В представленном обзоре рассмотрены основные результаты по созданию научных основ технологии литых КМ (ЛКМ) методами СВС-металлургии с начала 80 годов по настоящее время [2-6], а также не опубликованные результаты последних лет.

Формирование технологического подхода включает:

- разработку многокомпонентных высокоэкзотермических составов, способных к горению, целевыми продуктами которых являются ЛКМ;
- проведение исследований, направленных на управление процессом СВС-металлургии, составом и структурой ЛКМ;
- создание новых методик, опытного оборудования, определение оптимальных условий синтеза, получение опытных партий ЛКМ для исследований в промышленности.

Общая информация об СВС-металлургии ЛКМ

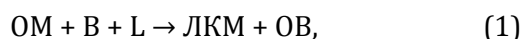
Для получения целевого продукта (ЛКМ) методом СВС-металлургии в литом виде необходимо выполнение условий: 1-смеси способны гореть; 2-целевым продуктом горения является ЛКМ с заданным составом; 3-температура горения превышает температуру плавления целевого (ЛКМ) и шлакового продуктов; 4-удельный вес целевого продукта превышает удельный вес шлакового продукта.

При выполнении условий (1)-(4) реализуется процесс СВС-металлургии, включающий, включающий следующие основные стадии.

- горение исходной смеси;
- гравитационная сепарация расплавов целевого и шлакового продуктов;
- охлаждение и кристаллизация расплавов.
-

Высокая температура горения приводит также к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействием позволяют подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или в центробежных установках.

Экспериментальные исследования показали, что для получения композиционных материалов методом СВС-металлургии во многих случаях можно разработать высокоэзотермическую смесь термитного типа способную к горению. В волне горения такой смеси протекает химическое превращение по схеме:



где OM – оксиды металлов (NiO, CoO, CrO₃, MoO₃, Nb₂O₅ и др.), B – восстановители (Al, Ca, Mg и др.), L– легирующие компоненты (C, B, Si, Hf, Ti, и др.), LKM –литые композиционные материалы (жаропрочные материалы, твердые сплавы, материалы с гетерогенной структурой), OB- оксид восстановителя (Al₂O₃, CaO, MgO и др.)

Для приведенных примеров удалось реализовать высокую температуру горения превышающую температуру плавления конечных продуктов, поэтому после завершения горения формировался двухфазный расплав, в котором капли целевого продукта (KM) были распределены в оксидном (шлаковом) расплаве. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. Полнота гравитационной сепарации (η) определяется соотношением времен охлаждения расплава и движения капель KM в шлаковом расплаве. Связь с параметрами движения капель и охлаждения продуктов горения имеет вид:

$$\eta \sim D^2 d^2 n g / \chi h \nu \leq 1, \quad (3)$$

где D-диаметр реакционного объема, d- диаметр металлических капель, n-величина перегрузки, g-ускорение свободного падения, χ -коэффициент температуропроводности двухфазного расплава, h-высота столба продуктов горения, ν -кинематическая вязкость оксидного расплава. В эксперименте для увеличения полноты гравитационной сепарации наиболее просто увеличивать реакционный объем, величину перегрузки и уменьшать вязкость оксидного расплава.

В условиях медленного охлаждения расплава и быстрого фазоразделения, происходит полная сепарация расплава KM и оксидной фазы, завершается формирование химического состава KM, происходит кристаллизация, формирование фазового состава и структуры слитка KM. по составу и структуре литого KM, а также измельчению его микроструктуры. Напротив, в условиях быстрого охлаждения расплава и медленного фазоразделения, разделения металлического и оксидного продуктов не происходит и формируется кристаллическая гетерогенная структура, в которой оксидная фаза образует матрицу, в которой распределены частицы KM.

СВС-металлургия жаропрочных ЛКМ, ЛКМ с гетерогенной структурой и ЛКМ-катализаторов со структурой Ренея.

Используя схему (1) были получены жаропрочные композиционные материалы на основе Ni и Co, Ni-Al, Nb-Si, твердые сплавы на основе Cr-C, Cr-Ti-C, Cr-Ti-Mo-C, Cr-B, Cr-Ti-B, Mo-C, WC и др. Одной из сложных проблем при горении многокомпонентных систем является конкурирующие химические превращения в волнах горения, когда активные легирующие элементы (Hf, Ti, Si и др.) участвуют в восстановлении оксидов металлов. Это приводит к дефициту легирующих элементов и избытку Al в KM. Эта проблема была решена с помощью понижения активности легирующих добавок и пространственного разделения зоны восстановления алюминием исходных оксидов и зоны растворения легирующих добавок в восстановленном металле.

В экспериментах по схеме (1) было показано, что конвективное движение расплава, скорость которого возрастает с ростом перегрузки, приводит к образованию однородного по составу и структуре литого KM, а также измельчению его микроструктуры.

Существует полезные для практического использования композиционные материалы, для

которых не удастся подобрать высокоэкзотермические термитные смеси способные к горению. Для получения таких КМ был разработан подход, использующий введение в низкоэкзотермическую смесь энергетической добавки (ЭД). В волне горения такой смеси протекает химическое превращение по схеме:



где OM – оксиды металлов (TiO₂, ZrO₂ и др.), B – восстановители (Al, Mg и др.), L – легирующие компоненты (C, B, Si, Hf, Ti, и др.), Э – энергетическая добавка (CaO₂/Al, MgO₂/Al и др.), KM – композиционный материал, OP – оксидный продукт (Al₂O₃, CaO, MgO и др.). Используя схему (2) были получены жаропрочные композиционные материалы на основе Ti-Al, Ti-Al-Nb и др.

Используя схему (2) в условиях быстрого охлаждения расплава и медленного фазоразделения, когда разделения металлического и оксидного продуктов не происходит, был получен гетерогенный КМ, в котором Al₂O₃-CaO образует матрицу, а фаза Ti₂AlC распределена в ней.

Метод СВС-металлургии с последующей химической активацией был использован для создания каталитических композиционных материалов Ni-Co-Mn-Al со структурой Ренея, рис. 3. Метод включает 3 этапа: 1 этап – автоволновой синтез слитков алюминидов Ni-Co-Mn с высоким содержанием Al; 2 этап – получение гранул дроблением слитка; 3 этап – выщелачивание Al из гранул и создание высокоактивной скелетной структуры. Эти катализаторы показали высокую эффективность для решения экологической задачи по нейтрализации продуктов сгорания углеводородных топлив. Композиционные каталитические гранулы, содержат ядро из прочного раствора на основе Ni₃Al, окруженного высокопористой оболочкой из Ni-Co-Mn с нано-структурой Ренея.

СВС-металлургия твердых сплавов.

Для синтеза твердых сплавов на основе Cr-C, Cr-B, Ti-C, Ti-B, Cr-Ti-C и Cr-T-B с никелевой связкой использовали смеси оксидов хрома, титана, никеля с алюминием и углеродом и бором, схема (1). В экспериментах было установлено, что эти смеси способны гореть в широких интервалах соотношений реагентов, а продукты горения, твердые сплавы и оксид алюминия, имеют литой вид.

При исследовании закономерностей синтеза твердых сплавов на основе карбидов хрома и титана было отмечено аномальное влияние дисперсности углерода на скорость горения и содержание C в твердых сплавах. С ростом размера частиц углерода от субмикронного к миллиметровому диапазону скорость горения возрастает. При этом содержание связанного углерода в слитке проходит через максимум. Из анализа микроструктуры сплавов Cr₃C₂-Ni и Cr₃C₂-TiC-Ni, полученных из оптимальных составов с размером частиц углерода d_c = 400-500 мкм следует, что твердые сплавы имеют композиционную структуру: в никелевой матрице распределены крупные пластины карбида хрома, а Ti и C локализованы в более мелких зернах на основе карбида титана. Введение в твердые сплавы Mo и проведение синтеза под воздействием перегрузки приводит к формированию мелкозернистой структуры.

СВС-металлургия функционально-градиентных и слоевых ЛКМ.

Для получения функционально-градиентных материалов (сталь-керамика, титан-керамика, алюминий керамика) был использован метод СВС-наплавки. Экспериментальные исследования показали, что при сжигании высокотемпературных смесей оксидов хрома, молибдена, титана и никеля с алюминием, углеродом и бором на поверхности металлических образцов (сталь, титан, алюминий) под давлением газа или под воздействием перегрузки, формируется литое покрытие из твердых сплавов, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой. В этих задачах слой высокоэкзотермической смеси является не только источником получения карбидной и

боридной керамики, но и источником разогрева и плавления поверхностного слоя основы, необходимых для соединения керамики с металлической основой. Электронная микроскопия наплавленных образцов выявила 3 зоны: покрытие, переходная зона и стальная основа. В состав покрытий входят целевые элементы, образовавшиеся при горении в волне горения и материал основы (железо, титан, или алюминий). Очевидно, что материал основы попадает в покрытие в результате плавления поверхности основы, контактирующей с высокотемпературным расплавом и конвективного перемешиванием с продуктами синтеза.

Элементы, входящие в состав литого покрытия-наплавки, как правило, равномерно распределены по его высоте, а в переходной зоне, толщиной ~ 0,3- 0,5 мм, их концентрация уменьшается до 0.

Эксперименты на осевой центробежной машине показали, что методами СВС-металлургии из продуктов горения железо-алюминиевого термита можно формировать защитные покрытия из корунда внутри стальных труб, т.е. получать слоистые материалы и изделия. Для этого варианта зона взаимного материала слоев, практически, отсутствует. Более сложные смеси были использованы для получения однослойных труб с гетерогенной (керметной) структурой.

Использования ЛКМ, полученных методами СВС-металлургии, в практике.

В совместных исследованиях ИСМАН с партнерами были разработаны ряд опытных технологий для изготовления ЛКМ и решения практических задач:

- получение ЛЖМ и гранул из них (МПП Салют, МИСИС, Композит и др.) для использования в авиационной, ракетной и космической техники, а также морском двигателестроении, железнодорожном транспорте, производстве электроэнергии, магистральном транспорте нефти и газа, и др.;
- получение литых твердых сплавов и литых электродов, гранул и порошков из твердых сплавов для производства наплавочных материалов, плазменных шнуров, стрелневых и порошковых электродов (Институт электросварки им. Патона, НПО Черметмеханизация, МПП Салют, ВНИИСТ и др.)
- СВС-наплавка защитных покрытий на деталях машин и механизмов (НИИ Трактор сельхозмаш, НПО Черметмеханизация, Подольский завод огнеупоров и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Merzhanov A.G. Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R & D (to the 30 anniversary of SHS), Int. J. SHS, 1997, 46 (2), pp. 119-163.
- [2] Yukhvid V.I. Modification of SHS - processes. Pure and Appl.Chem, 1992, v.64, no. 7, p. 977-988.
- [3] Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1, с. 120-124.
- [4] Горшков В.А., Юхвид В.И. Получение литых композиционных материалов на основе карбидов титана и хрома методом СВС - металлургии. В сб. статей международной конференции «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», Тбилиси, 2012, с.66-73
- [5] Yukhvid V. I., Alymov M. I., Sanin V. N., Andreev D. E. SHS Metallurgy of NiAl-Based Alloy. Key Engineering Materials, 2016, Vol. 684, pp 353-358
- [6] Yukhvid V. I. SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research. Advanced Materials & Technologies, 2016. No. 4, 23-34

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Zr-B-Si-C ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ ZrB₂-SiC

И.В. Яцюк¹, Ю. С. Погожев¹, А.Ю. Потанин¹, А.В. Новиков¹,
Н.А. Кочетов², Д.Ю. Ковалев², Е.А. Левашов¹

¹Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, 119049, Россия

²ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, 8, 142432, Россия

ivansvoy@mail.ru

Конструкционная высокотемпературная керамика на основе ZrB₂, способная длительно работать в окислительной среде при температурах свыше 2000 °С, обладает комплексом уникальных физико-механических свойств [1, 2]: высокой температурой плавления, теплопроводностью, твердостью, низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах. Применение таких материалов особенно перспективно в машиностроении [3], а также в качестве порошкового материала для нанесения высокотемпературных защитных покрытий на углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) по шликерной технологии. Еще одним перспективным направлением применения такой керамики является изготовление мишеней-катодов и электродов для осаждения высокотемпературных защитных покрытий [4,5]. Основным недостатком керамики на основе ZrB₂ является ее низкая трещиностойкость. Для повышения жаростойкости, трещиностойкости и прочности используют функциональные легирующие добавки SiC, ZrSi₂, TaSi₂, MoSi₂ [6-9]. Перспективными способами получения такой керамики являются горячее прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС), СВС [7, 10, 11], реакционное спекание в процессе ГП, ИПС [12], а также гибридные технологии (СВС + ГП, СВС + ИПС) [2].

В настоящей работе исследована кинетика и механизм горения в системе Zr-B-Si-C, изучена стадийность химических превращений в волне горения при синтезе керамики ZrB₂ + X % SiC при X = 25 и 75 %. Построены зависимости T_z и U_z от T_0 . Показано, что в интервале значений $T_0 = 298-700$ К стадийность химических реакций образования диборида ZrB₂ и карбида SiC не меняется. Рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса горения E_{eff} , составившие 170-270 кДж/моль, из чего сделан вывод о ведущей роли химического взаимодействия через расплав. Методом динамической дифрактографии показано, что первоначально из насыщенного бором расплава Zr-Si формируется фаза ZrB₂, а фаза SiC образуется спустя 0,5 с.

Методом СВС были получены порошки и компактная керамика ZrB₂ + X % SiC при значениях параметра X = 25, 50 и 75 %. Керамика характеризуется низкой остаточной пористостью (1,5 – 3 %), высокой твердостью (до 25 ГПа), модулем упругости (418 – 480 ГПа), упругим восстановлением 36-50 % и теплопроводностью 50-60 Вт/(м×К) при $T_{комн.}$. С помощью технологий СВС + ГП и СВС + ИПС также получены образцы, характеризующиеся высокими механическими свойствами.

Исследована стойкость керамики к высокотемпературному окислению при температуре 1200 °С в течение 30 ч. Определены скорости окисления, которые составили 0,0055-0,022 мг/(ч×см²). При выдержке более 10 часов в некоторых случаях наблюдалась убыль массы в результате испарения В₂О₃, СО и других летучих оксидов. Высокая жаростойкость керамики обусловлена защитными свойствами оксидных пленок SiO₂-ZrO₂-В₂О₃, ZrSiO₄ толщиной от 10 до 40 мкм, которые выступают в роли диффузионного барьера.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания No.11.1207.2017/ПЧ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (5) (2007) 1347–1364.
- [2] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, G. Cao, Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense ZrB_2 -ZrC-SiC composites, *Mater. Lett.* 62 (2008) 432–435.
- [3] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications, *Interface*. 16 (4) 2007 30 – 36.
- [4] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E. A. Levashov. Structure and properties of nanocomposite Mo—Si—B—(N) coatings, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 51 (2015), 794-802.
- [5] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, K.A. Kuptsov, D.V. Shtansky. Hard Cr-Al-Si-B-(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target, *Applied Surface Science* 314 (2014) 104–111.
- [6] D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, Properties of a pressure less-sintered ZrB_2 - $MoSi_2$ ceramic composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (2006) 2320–2322.
- [7] Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония, *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*, 1 (2017) 29–41.
- [8] W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan, P.L. Wang, K. Vanmeense, J. Vleugels, O. Vander Biest, Synthesis and microstructural features of ZrB_2 -SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, *Scr. Mater.* 57 (2007) 317–320.
- [9] Silvestroni L, Sciti D. Effects of $MoSi_2$ additions on the properties of Hf- and Zr- B_2 composites produced by pressureless sintering. *Scripta Mater* 2007;57:165–8.
- [10] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo-Si-B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation, *Ceram. Intern.* 40 (2014) 6541–6552.
- [11] Yu.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, The kinetics and mechanism of combusted Zr-B-Si mixtures and structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide, *Ceram. Intern.*, 42 (2016) 16758-16765.
- [12] Wen-Wen Wu, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, Pei-Ling Wang, Kim Vanmeensel, Jozef Vleugels, Omer Van der Biest, Synthesis and microstructural features of ZrB_2 -SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, *Scripta Materialia* 57 (2007) 317–320.

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
Международная конференция «СВС-50»,
приуроченная к 50-летию научного открытия
«Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...»
- Черногоровка, ИСМАН - 2017 г. - 241 стр.