

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
BOOK OF ABSTRACTS**

**Международная конференция
«Неизотермические явления и процессы:
От теории теплового взрыва
к структурной макрокинетике»,**

посвященная 80-летию академика А.Г. Мерджанова

**International Conference on
*Nonisothermal Phenomena & Processes:
From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics*
Devoted to the 80th Birthday of Academician A.G. Merzhanov**

27–30 ноября 2011 года Черногловка

INTERNATIONAL ORGANIZING COMMITTEE

GENERAL CHAIRMAN

B.F. Myasoedov (Russia)

HONOURARY CHAIRMAN

A.G. Merzhanov (Russia)

CO-CHAIRS

V. F. Razumov (Russia)

A. S. Rogachev (Russia)

S. M. Frolov (Russia)

INTERNATIONAL ADVISORY BOARD

V.V. Azatyan (Russia)

A.P. Amosov (Russia)

S.M. Aldoshin (Russia)

A.A. Berlin (Russia)

F. Bernard (France)

V.V. Boldyrev (Russia)

I.P. Borovinskaya (Russia)

V.A. Borodulya (Belarus)

G. Cao (Italy)

L. De Luca (Italy)

V.E. Fortov (Russia)

C.C. Ge (China)

G.G. Gnesin (Ukraine)

Yu.A. Gordopolov (Russia)

I. Gotman (Israel)

E. Gutmanas (Israel)

A. Hayhurst (UK)

S.L. Kharatyan (Armenia)

B.B. Khina (Belarus)

G.I. Ksandopulo (Kazakhstan)

N.P. Laverov (Russia)

L.I. Leont'ev (Russia)

E.A. Levashov (Russia)

Yu.M. Maksimov (Russia)

A.A. Mantashyan (Armenia)

Z.A. Mansurov (Kazakhstan)

K.Martirosyan (USA)

Yu.M. Mikhailov (Russia)

A.S. Mukasyan (USA)

O.M. Nefedov (Russia)

J.-C. Niepce (France)

G. Oniashvili (Georgia)

J. Puszynski (USA)

P.D. Sarkisov (Russia)

S.Yu. Sharivker (Canada)

V.Ya. Shevchenko (Russia)

A.S. Shteinberg (USA)

N.N. Smirnov (Russia)

N. Thadhani (USA)

Yu.D. Tretyakov (Russia)

A.Yu. Tsivadze (Russia)

G. Vekinis (Greece)

P. Vincenzini (Italy)

C.W. Won (Korea)

G.G. Xanthopoulou (Greece)

V.E. Zarko (Russia)

A.N. Zolotko (Ukraine)

Local Organizing Committee

CHAIRMAN

A.E. Sytshev (ISMAN, Russia)

Local Committee

I.V. Panin (ISMAN, Russia)

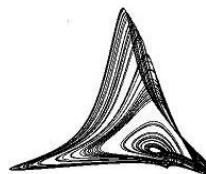
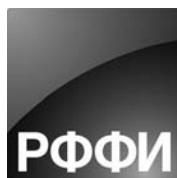
V.E. Loryan (ISMAN, Russia)

O.K. Kamynina (ISMAN, Russia)

O.O. Likhanova (ISMAN, Russia)

M.Yu. Gracheva (ISMAN, Russia)

M.A. Nasonova (ISMAN, Russia)



**Russian Academy of Sciences
Russian Foundation for Basic Research
Scientific Center in Chernogolovka
Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science**

**International Conference on
*Nonisothermal Phenomena & Processes:
From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics*
Devoted to the 80th Birthday of Academician A.G. Merzhanov**

November 27–30, 2011
Chernogolovka, Moscow region, Russia

BOOK OF ABSTRACTS

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**Organized by
Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science
Scientific Center in Chernogolovka**

**Supported by
Russian Academy of Sciences
Russian Foundation for Basic Research**

**Международная конференция
*Неизотермические явления и процессы:
От теории теплового взрыва к структурной макрокинетике,*
посвященная 80-летию академика А.Г. Мерджанова**

**27–30 ноября 2011 года
Черноголовка, Россия**

УДК 534.222.2
536.46
9544.45
Т 29

Ответственный редактор — д. ф.-м. н., проф. Рогачев Александр Сергеевич

В оформлении обложки использован рисунок художника
Владимира Молчанова

Т 29 **ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ** Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: От теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», посвященной 80-летию академика А.Г. Мержанова — Черноголовка, ИСМАН — 2011 г.— 158 с.

ISBN 978-5-9903212-1-2

Подписано в печать 10.11.2011. Формат 60x90/8. усл. печ. л. 19,375.
Тираж 250 экз. Заказ № 33

Издательство ООО «МЭТР и К», 142432, Черноголовка, Московская обл.

ISBN 978-5-9903212-1-2

© ИСМАН, 2011

CONTENTS

<u>D.S. Abdulkarimova, W.W. Wu, A. Gubarevich, O. Odawara, Z.A. Mansurov</u> , Formation of $TiB_2-Al_2O_3$ and $CrB_2-Al_2O_3$ composites by combustion synthesis	7
<u>В.Ю. Авдеев, А.А. Гидаспов, Ю.В. Мощенский</u> , Корреляционные зависимости между температурами разложения бризантных взрывчатых веществ, их температурой вспышки и критической температурой теплового взрыва	9
<u>А.Н. Аврамчик</u> , Горение кальция в системах $Ca-FeF_3-Fe$ и $Ca-N_2$	11
<u>А.П. Алдушин</u> , Новые результаты и перспективы в теории фильтрационного горения	13
<u>А.Р. Amosov</u> , Combustion theory methodology in the theory of sensitivity of explosives to thermal and mechanical actions	15
<u>И.Г. Ассовский</u> , Новое в теории горения газифицирующихся систем	17
<u>В.В. Азатян</u> , Разработка научных основ и эффективных химических методов управления горением, взрывом и детонацией газов	20
<u>E.V. Belova, A.V. Rodin, E.R. Nazin, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov</u> , Development of scientific basis for advanced extraction technologies for reprocessing of irradiated spent nuclear fuel and their radiation safety	22
<u>А.А. Berlin, А.А. Denisaev, А.С. Mukasyan, and А.С. Shteinberg</u> , Kinetics of fast and super-fast reactions in condensed systems under static and dynamic conditions: some new results	24
<u>F. Bernard, J.C. Niepce</u> , SHS and SPS processes	25
<u>Боровинская И.П.</u> , Морфологические особенности продуктов горения при синтезе СВС-нитридов	27
<u>О.Д. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, А.Е. Sytshev, D. Vrel, N.V. Sachkova</u> , Формирование переходных фаз при СВС градиентных керамических материалов на основе $Ti-Si-C$ и $Ti-Al-C$	28
<u>С.Н. Буравова, Е.В. Петров, И.В. Сайков</u> , Анализ особенностей протекания твердофазного синтеза при ударной нагрузке	30
<u>С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин</u> , СВС нанопорошков оксида иттрия с применением ацетатонитратных комплексов	31
<u>С.М. Бусурин, П.А. Цыганков, Н.В. Сачкова, Е.В. Илларионова, М.Л. Бусурина, А.Е. Сычев</u> , Тонкие пленки феррита никеля методом ионно-лучевого напыления	33

<u>A.A. Бутаков</u> , Тепловая теория горения как основа системного анализа макрокинетических закономерностей экзотермических реакций органического синтеза в химических реакторах	35
<u>S.A. Chizhik</u> , A.A. Sidelnikov , A.A. Matvienko , The feedback between solid state reaction and relaxation of reaction-induced stress: combined front of reaction and fracture; phenomena of the fracture self-organization	36
Gianluca Corrias , Roberta Licheri , <u>Roberto Orrù</u> , Giacomo Cao , Fabrication of lunar and martian physical assets by SHS reactions	38
Э.М. Глаговский , А.В. Куприн , А.И. Богданов , Ю.М. Куляко , С.Е. Винокуров , Б.Ф. Мясоедов , Э.Е. Коновалов , С.В. Юдинцев , Самораспространяющийся высокотемпературный синтез минералоподобных матричных систем для экологически безопасной локализации радиоактивных отходов: от метода к технологии	39
Ю.А. Гордополов , Ударные и детонационные волны как инструмент получения новых материалов	41
<u>L.T. De Luca</u> , V.M. Kosowski , Nanosize metal particles for solid and hybrid rocket propulsion	43
<u>V.Yu. Filimonov</u> , M.A. Korchagin , D.V. Dudina , I.V. Mandrov , Macrokinetic features of high-temperature synthesis in mechanically activated 3Ti + Al powder mixtures	44
V.Yu. Filimonov , K.B. Koshelev , Thermal explosion in condensed heterogeneous systems with formation of intermediate phase	46
<u>В. Фортов</u> , В. Ефремов , Е. Дианов , И. Буфетов , А. Фролов , Е. Красноперов , Г. Дорофеев , Ю. Куроедов , А. Еремин , А. Емельянов , Х. Яндлер , Х.Г. Вагнер , Нетрадиционные аналоги традиционной детонации	48
С. М. Фролов , Управляемая газовая детонация	50
<u>N.Yu. Golovchenko</u> , S.Kh. Aknazarov , O.S. Bayrakova , G.I. Ksandopulo , Development of technology for special alloys of rare metals, especially tungsten	52
<u>I. Gotman</u> , E.Y. Gutmanas , Thermal Explosion for Materials Synthesis and Net-Shape Processing	53
Yu.M. Grishin , N.P. Kozlov , <u>A.S. Skryabin</u> , A.E. Sytshev , Plasmochemical production of silicon from quartz	54
<u>A.M. Gusak</u> , T.V. Zaporozhets , Phase competition in solid state reactions: SHS case versus isothermal case	55
<u>A.N. Hayhurst</u> , Thermal explosions revisited	57

<u>T.P. Ivleva, A.G. Merzhanov</u> , Three-dimensional modes of unsteady combustion	59
<u>П.В. Истомирин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс</u> , СВС-компактирование непорошковых слоевых композиций для получения керамических материалов на основе Ti_3SiC_2	62
<u>S.L. Kharatyan</u> , Reactive diffusion in multiphase binary systems: theory and experiment	64
<u>В.В. Khina</u> , New lecture course “basics of physical metallurgy: diffusion, dislocations and structure formation mechanisms” for materials science students	66
<u>В.В. Khina</u> , Physical mechanism of the influence of preliminary mechanical activation on combustion synthesis	68
<u>A.G. Knyazeva, S.N. Sorokova, A.S. Kadirova</u> , The coupling models of solid phase combustion at technology conditions	70
<u>О.К. Камынина, О.Д. Боярченко, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Л.М. Умаров, Н.В. Сачкова</u> , Синтез материалов на основе Ti–Al–Ta сплавов	72
<u>М.А. Корчагин, Н.З. Ляхов</u> , Самораспространяющийся высоко-температурный синтез монофазного силикокарбида титана Ti_3SiC_2	73
<u>М.А. Корчагин, Д.В. Дудина, В.Ю. Филимонов</u> , Получение монофазного интерметаллида Ti_3Al методом теплового взрыва в механически активированных смесях титана с алюминием	75
<u>С.В. Костин, П.М. Кришеник, К.Г. Шкадинский</u> , Экспериментальное исследование режима неоднородного фильтрационного горения	77
<u>Н.А. Кочетов, С.Г. Вадченко</u> , Влияние типа исходного никеля и механической обработки его смеси с алюминием на параметры синтеза алюминида никеля	79
<u>П.М. Кришеник, С.А. Рогачев, К.Г. Шкадинский</u> , Нестационарные режимы горения гетерогенных сред с учетом случайного распределения частиц по размерам	80
<u>E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, Yu.S. Pogozev, E.I. Zamulaeva</u> , SHS-produced materials in the technology of electrospark alloying	82
<u>E.A. Levashov</u> , SHS materials open the door to new achievements in surface engineering	84
<u>Yu.M. Maksimov, A.I. Kirdyashkin</u> , Electrophysical phenomena in SHS	85
<u>K.S. Martirosyan</u> , Carbon combustion synthesis of nanostructured complex oxides: fundamentals and applications	86

Alexander S. Mukasyan and Alexander S. Rogachev , Combustion of Energetic Nano-Systems: Overview	88
О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина , Механизм структурообразования дисперсионно-твердеющего керамического материала системы Ti–Zr–C	89
А.А. Марков, И.А. Филимонов, К.С. Мартиросян , Спиральные вихри как предшественники и признак возникновения фингерной неустойчивости в ходе СССО	90
А.В. Михайлов , Об условиях развития автокаталитических реакций зажигания перхлората аммония	91
А.В. Михайлов , Определение скорости конвективного газоотвода при воспламенении газифицирующего слоя топлива с учетом вязкости компонентов	96
К. Naplocha, K. Granat , Microwave-assisted combustion synthesis of TiC skeleton for composite reinforcing	98
О. Odawara , Geothermal R&D aided by SHS-related technologies	100
G. Oniashvili, G. Tavadze , Synthesis of graded materials in the Ti–Al system containing nanostructured layer	102
Е.І. Patsera, Е.А. Levashov, V.V. Kurbatkina, А.С. Rogachev, N.A. Kochetov , Gas-transport reactions in mechanoactivated Cr–B and Ti–Cr–B systems	103
Н.Ф. Пятаков, И.Б. Вьюнова, С.С. Новиков , Синтез, свойства и закономерности горения нитратов и хлоридов метилолнитраминов	105
А.V. Rodin, Е.V. Belova, Е.R. Nazin, I.G. Tananaev, В.F. Myasoedov , Analysis of Tomsk-7 accidents reasons	107
В.Я. Шевченко , Структурная химия наномира – новая страница неорганической химии	108
К.Г. Шкадинский, С.В. Костин, П.М. Кришеник, Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов , Ячеистые режимы фильтрационного горения пористых сред с твердыми продуктами реакции (теория, эксперимент)	111
F. Alvarez, C. White, E. Shafirovich , SHS for production of construction materials from lunar dust	114
Шкодич Н.Ф., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Сачкова Н.В. , Особенности формирования структуры и изменение реакционной способности в активированных СВС-смесях Ni–Al	116
А.С. Штейнберг , Гейзеры: 50 лет исследований внутреннего строения и механизма извержений	119

<u>N.N. Smirnov</u> , Combustion of polydispersed fuel–oxidant mixtures	127
Paul Specht, Brady Aydelotte, Jennifer Breidenich, Manny Gonzales, and Naresh Thadhani , Impact initiated anaerobic reactions in powder mixtures	129
A.I. Letsko, <u>T.L. Talako</u>, T.F. Grigoreva, P.A. Vitiaz, N. Z. Lyakhov , Mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis in SiO ₂ – Mg system	130
V.A. Veretennikov , Systems for shock-assisted and detonation-driven synthesis: reactivity of Ti–C powder mixtures	132
Н.И. Ваганова, Э.Н. Руманов , Предвестники катастроф	134
Н.И. Ваганова, А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов , Проточный экзотермический реактор	135
<u>Chang Whan Won</u>, Hayk H. Nersisyan and Hyung I Won , Method for synthesizing high performance nitride and oxynitride phosphors	136
<u>G. Xanthopoulou</u> , Combustion synthesis of spinels for wide-range application	138
<u>T.V. Zaporozhets</u>, A.M. Gusak , Models of steady state SHS regimes and threshold behavior for single- and multistage reactions in multilayered foils	140
<u>K.N. Zhil'tsov</u>, A.S. Shteinberg, V.A. Gorelski, A.A. Yashchuk , Time of induction of thermal explosion in the presence of temperature variations of medium	142
<u>Г.В. Жижин</u> , От цепей Маркова и чисел Фибоначчи к тепловому взрыву	144
<u>В.Е. Зарко</u> , Тепловая теория зажигания	145
<u>В.В. Захаров, Л.Н. Блинова, Б.Л. Корсунский</u> , Неизотермическая кинетика полиморфных переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене	147
<u>Б.С. Сеплярский</u> , Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения «безгазовых» систем	149
Authors Index	153

FORMATION OF $TiB_2-Al_2O_3$ AND $CrB_2-Al_2O_3$ COMPOSITES BY COMBUSTION SYNTHESIS

D.S.Abdulkarimova ^{*1}, W.W.Wu², A.Gubarevich², O.Odawara², Z.A.Mansurov¹

¹ Al-Farabi Kazakh National University, 172, Bogenbay-Batira, Almaty, Kazakhstan

² Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan

* abd.danara@mail.ru

Transition metal diborides like TiB_2 and CrB_2 possess many superior properties, such as high melting points, high hardness, good thermal and electrical conductivity, excellent wear and corrosion resistance, and chemical stability [1, 2]. Moreover, addition of Al_2O_3 to these metal borides further improves their fracture toughness, flexural strength, and impact resistance, which renders the Al_2O_3 -reinforced boride composites a promising candidate for a variety of the applications including cutting tools, wear-resistant parts, and high-temperature structural materials [1].

Preparation of $TiB_2-Al_2O_3$ and $CrB_2-Al_2O_3$ in situ composites with a broad range of phase composition was conducted by SH-synthesis. On formation of composites, Al added in two mixtures $TiO_2-B_2O_3$ and $Cr_2O_3-B_2O_3$ of combustion systems. XRD analysis shows that the final products composed TiB_2 , Al_2O_3 and CrB_2 , Al_2O_3 phases in two mixtures [3]. Optical microscope images of producing material shows pores, but with strong carcass structure, characteristic for liquid products exiting from zone reaction in $TiO_2-B_2O_3-Al$ system. Structure of the products in $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ system has been defined by FESEM analysis (Fig.1).

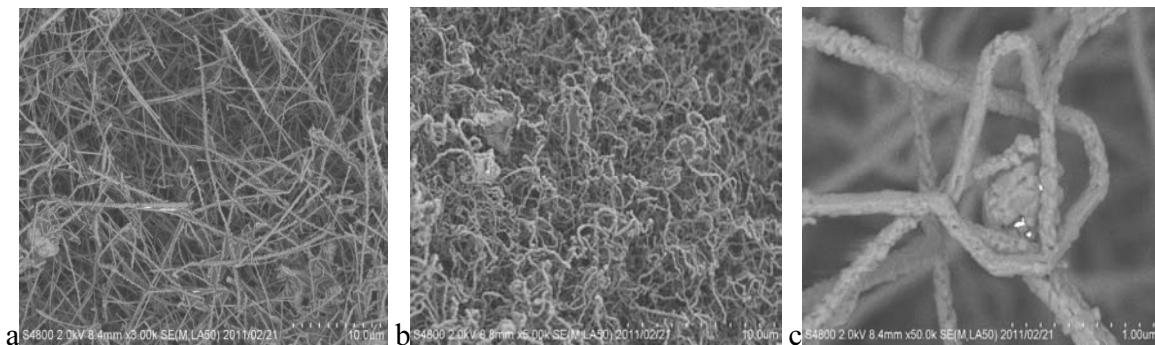


Fig. 1. FESEM image of submicron aluminium oxide fibers of $Cr_2O_3-B_2O_3-Al$ system, where (a, b, c) straight, curly and twist fiber forms

Microscopic investigation showed the formation of fibers from boride matrix aluminium oxide (Fig.1a). The fibers have straight, curled and wavy forms (Fig.1 (a, b, c)). The length of fibers is

about 10-15 microns and the diameter is 200-500 nm. Different values of the fibers diameter are resulted from system growth self-turbulency, namely the growth of diffusion temperature, chemical reaction, asperities between the interface, liquid and solid phases. Aluminium can serve as concentrate for fibers crystals growth, which is made by the mechanism of “vapour-liquid-crystal” [4]. Fibers formation was also observed by employees of I.P.Borovinskaya in self-propagating high-temperature synthesis reactors when a refractory powders pilot plant operated. Fibers formation is also associated with gas-phase reactions that take place at partial gasification of reagents (evaporation, impurities reactions) [5]. In SHS process aluminium oxide, chromium and aluminium compounds can be revealed as the intermediate reactions. The initial mixture warms in front of the combustion wave up to the melting point of boron oxide of 753 K. At this temperature, the boron oxide is melted very quickly wetting solid particles of aluminum and chromium oxide, thus significantly increasing the surface area of contact between the reagents, that may be promotive of the boron restoration. The process of system combustion begins with aluminum melting of 933 K, then the solid phase of aluminum oxide begins to crystallize out the melt. Melting point of aluminum oxide is 2317 K, i.e. higher than combustion temperature of the system. Further increase in temperature leads to the formation of the final phases.

The SH-synthesis of titanium and chromium oxides with use of chemically pure B_2O_3 and aluminium can be used on model reactions for research of SHS, which presents high perspectives in industry in exploiting composites also observed of fiber formation of aluminum oxide, which improve of composite structure.

REFERENCES

- [1] M. Gu, C. Huang, S. Xiao, H. Liu, Mater. Sci. Eng. A486 (2008) 167–170.
- [2] J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, Sunil Kumar, R.K. Fotedar, A.K. Suri, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 27, (2009) 912–918.
- [3] D.S. Abdulkarimova, I.M.Vongai, Z.A. Mansurov, O. Odawara, Physics and chemistry of carbon materials, Nanoengineering, Almaty, 2010, p.116-118.
- [4] V. Valcalcer, A. Souto, F. Guitian, Adv. Mater., 2, (1998) 10.
- [5] Combustion processes and materials synthesis, ed.by A.G.Merzhanov, ISMAN, Chernogolovka, 1998, p. 511.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВСПЫШКИ И КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В.Ю. Авдеев*, А.А. Гидаспов, Ю.В. Мощенский

¹Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244,
Самара, 443100 Россия
avdeevvu@gmail.com

В России принятой характеристикой чувствительности инициирующих (ИВВ) и бризантных взрывчатых веществ (БВВ) к тепловому воздействию является температура вспышки ($T_{всп}$). $T_{всп}$ определяется при переменной температуре или по наиболее распространенному и стандартизованному методу при 5 секундной задержке, $T_{всп}(5с)$ [1–3].

Для новых взрывчатых веществ (ВВ) чувствительность к тепловому воздействию первично характеризуют температурой начала интенсивного разложения ($T_{нир}$) и максимальной температурой разложения ($T_{мах}$), которые определяются методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [4, 5]. При этом предполагается, что для ВВ значение $T_{нир}$ и $T_{мах}$ находится в некотором соответствии с $T_{всп}(5с)$. Нами была предпринята попытка подтвердить это предположение путем обнаружения корреляции между $T_{всп}(5с)$ и $T_{нир}$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{мах}$. Значения $T_{нир}$ и $T_{мах}$ в работе определялись на отечественном приборе ДТА высокого разрешения ДСК-500 [6]. Значения $T_{нир}$ и $T_{мах}$ получены для 17 БВВ различных классов: ТНТ, ПК, ГНС, ТАТЬ, БТФ, ТЕТРИЛ, RDX, НМХ, ДАЗИН, ТЭН, О, сплав ДО, К, 2,4-ди(2',2',2'-тринитроэтоксид)-6-тринитрометил-1,3,5-триазин, 2,4,6-три(2',2',2'-тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин, 2-азидо-4,6-бис(2',2',2'-тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин, 2-амино-4,6-ди(2',2',2'-тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин. Значения $T_{всп}(5с)$ частично заимствованы из монографии [3] и неопубликованных данных ФГУП ГосНИИ Кристалл, а также найдены авторами по гостированной методике [2] при навеске БВВ $m = 0.05$ г. Результаты экспериментов обрабатывались по стандартной методике с использованием функций Microsoft Excel. Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и $T_{нир}$ описывается линейным корреляционным уравнением (1) с средней относительной ошибкой $S = 3.18\%$, коэффициентом корреляции $R = 0.99$ при доверительной вероятности $P = 0.95$.

$$T_{всп}(5с) = (1,18 \pm 0,12) T_{нир} \quad (1)$$

Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и $T_{мах}$ описывается линейным корреляционным уравнением (2) с $S = 4.19\%$, $R = 0,97$ при $P = 0.95$.

$$T_{\text{всп}}(5\text{с}) = (1,19 \pm 0,13)T_{\text{max}} - (34,43 \pm 35,41) \quad (2)$$

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что $T_{\text{нир}}$ и T_{max} , полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям по значениям $T_{\text{всп}}(5\text{с})$ БВВ.

В работах [3, 7, 8] приведены данные по критической температуре теплового взрыва (T_{cr}), которая так же характеризует чувствительность к тепловым воздействиям. Для восьми БВВ: ТНТ, ГНС, ТАТЬ, БТФ, RDX, НМХ, ТЭН, НИТРОГУАНИДИН была найдена линейная корреляционная зависимость между T_{cr} и T_{max} , описываемая уравнением (3) с $S = 3.78\%$, $R = 0.98$ при $P = 0.95$.

$$T_{\text{cr}} = (0,81 \pm 0,25)T_{\text{max}} + (16,17 \pm 77,09) \quad (3)$$

Следовательно, значения T_{max} , полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям по величине T_{cr} БВВ.

Методы нахождения $T_{\text{нир}}$, T_{max} , $T_{\text{всп}}(5\text{с})$, T_{cr} различны по исполнению, но их объединяет одинаковый механизм воздействия на ВВ: возбуждение в ВВ теплового взрыва. Поэтому обнаружение линейных корреляционных зависимостей (1)–(3) представляется вполне закономерным результатом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К.К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М., Наука, 1966.
- [2] ГОСТ Р 22.2.07-94. Вещества взрывчатые инициирующие. Метод определения температуры вспышки.
- [3] Физика взрыва, Под ред. Л.П. Орленко, т. 1. М., Физматлит, 2002.
- [4] В. П. Синдицкий., В. Ю. Егоршев., Г. Ф. Рудаков, и др. Горение полиазотистых соединений на основе нитроэфиров. Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всерос. науч.-техн. конф. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2010. сс. 220–226.
- [5] Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Г. П. Шарнин, и др. Термическая стабильность и взрывчатые характеристики некоторых нитропроизводных N-окисей пиридина. Матер. V Всерос. конф. Энергетические конденсированные системы, Черногоровка, 2010, сс. 112–113.
- [6] Мощенский Ю. В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК–500, Приб. техн. экспер., №6 (2003), сс. 143–144.
- [7] Ч. Мейдер, Численное моделирование детонации, М., Мир, 1985.
- [8] R. N. Rogers, Thermochemistry of Explosives, Termochim. Acta, 11 (1975) 131–139.

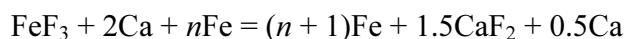
ГОРЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМАХ Ca–FeF₃–Fe И Ca–N₂

А.Н. Аврамчик

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Академический пр. 10/3, Томск, 634021
Россия
aleck@dsm.tsc.ru

Кальций нашел широкое применение в металлургии редких и рассеянных элементов, но горение кальция в как ингредиента экзотермических смесей изучено слабо. Объекты исследования – модельные системы Ca + FeF₃ + Fe и Ca + N₂. Первая их них – типичная металлотермическая система, вторая относится к системам СВС.

Преобразования в металлотермической системе можно представить упрощённой схемой



Изучены характер горения, зависимости температуры и скорости горения от степени разбавления железом и давления в системе. Показано, что распространение фронта горения в системе Ca + FeF₃ + Fe носит очаговый характер. Перед фронтом возникают очаги воспламенения частиц кальция с последующим расширением зоны реакции до полного слияния очагов между собой и возникновением новых центров воспламенения в зоне прогрева. Обнаружен эффект уменьшения скорости горения с ростом давления (рис. 1).

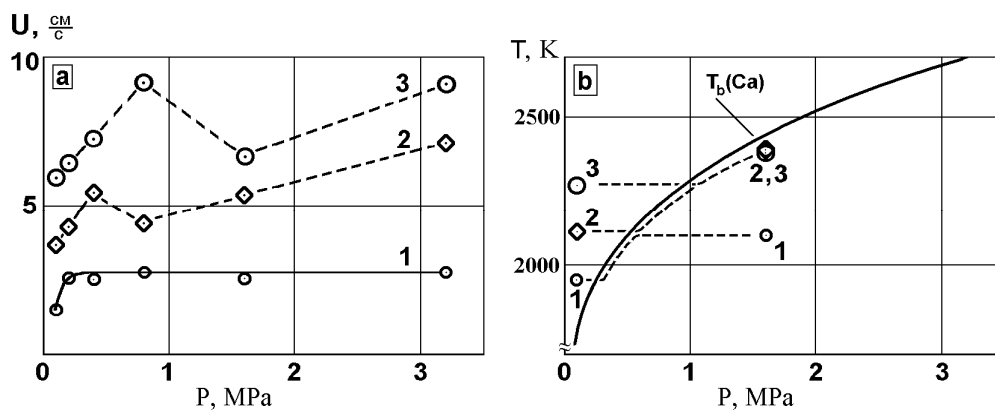


Рис. 1. Средняя линейная скорость горения (U) и температура горения (T) в зависимости от давления, $T_b(\text{Ca})$ – температура кипения кальция [1]. Состав исходных смесей: FeF₃ 10 г; Ca 8.15 г и Fe 33.5, 24.4 и 17.5 г для составов 1, 2 и 3, соответственно.

Наблюдаемый эффект снижения скорости горения с ростом давления связан с переходом температуры горения через точку кипения кальция. Если при $P = 0.1$ МПа весь избыточный кальций находился в паровой фазе, то при условии $T_f/T_k(\text{Ca}) \leq 1$ часть кальция остаётся в

конденсированной фазе. При этом температура фазового перехода жидкость—пар будет ограничивать T_r , и T_r станет „подстраиваться” под температуру кипения кальция. Это объясняет экспериментальный результат совпадения T_r составов 2 и 3 при $P = 1.6$ МПа. Состав 1 при $P = 1.6$ МПа имеет более низкую $T_r \cong 2100$ К, поскольку он низкокалорийный и его энергетические возможности для повышения температуры уже исчерпаны. Полученные результаты свидетельствуют о парофазном механизме взаимодействия металлического кальция с FeF_3 .

В системе $\text{Ca} + \text{N}_2$ проведен термодинамический расчет адиабатических температур ($T_{\text{ад}}$) и состава продуктов взаимодействия в зависимости от давления азота и количества введённой добавки нитрида Ca_3N_2 . Показано, что $T_{\text{ад}}$ ограничена диссоциацией Ca_3N_2 . Рост давления, подавляя диссоциацию, повышает расчётную температуру. Экспериментально изучены зависимости скорости горения и усвоения азота кальцием от давления N_2 и формы исходного кальция (стружка, гранулы). Установлено, что стружка кальция является более активным исходным компонентом, чем гранулы. Конечный продукт формируется в виде слитка при давлении азота не менее 4 МПа при сжигании стружки, и 6 МПа – при сжигании гранул кальция. Усвоение азота при формировании продукта в виде слитка составляет около 80% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 3, кн. 2, под ред. В.П. Глушко, Наука, Москва, 1981, с. 396.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А.П. Алдушин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 142432, Россия
aldushin@ratecom.ru , analdushin@mail.ru

Термин фильтрационное горение (ФГ) был впервые использован в работе [1] при анализе закономерностей распространения фронта азотирования в пористых образцах спрессованных из порошков металлов. В настоящее время этот термин применяется к широкому кругу процессов горения в пористых средах, имеющих общий механизм распространения волны реакции. Основной особенностью этого механизма является фильтрация газового реагента в зону горения из внешней среды. Доставка окислителя во фронт реакции сопровождается конвективным теплообменом газа с пористой средой, что приводит к специфическим для данного вида горения эффектам. Наиболее ярким является способность фильтрационных волн горения при определенных условиях концентрировать энергию в зоне реакции. Температура во фронте волны ФГ может значительно превышать адиабатическую температуру сгорания исходных реагентов (сверхадиабатический эффект [2]). Уникальная возможность регулировать температуру в зоне горения позволяет осуществлять процессы ФГ в системах с очень малой калорийностью.

Основные результаты теоретического анализа процессов ФГ относятся к плоскому стационарно распространяющемуся фронту горения. Именно такого типа волны наблюдаются в многочисленных лабораторных экспериментах по ФГ. Практическое использование ФГ в технологических процессах, осуществляемых на установках большого размера, ставит вопрос о роли масштабного фактора на характеристики фронта.

Теоретическое исследование проблемы устойчивости ФГ в каналах большого диаметра было выполнено в [3]. Результатом анализа, проведенного в предположении бесконечно малого отношения толщины фронта к ширине канала, явилось заключение о возможной неустойчивости плоской волны ФГ. Было показано, что потеря устойчивости плоской волны должна приводить к фингер-образной конфигурации фронта реакции подобной границе раздела между вытесняемой и вытесняющей жидкостями в проблеме Саффмана–Тэйлора [4]. Экспериментальное подтверждение возникновения фингер-эффекта при увеличении

поперечного размера реактора было дано в работе [5] на примере распространения волны тления в плоском щелевидном канале заполненного опилками.

Тление является одной из разновидностей фильтрационного горения, характеризующееся как беспламенный самораспространяющийся процесс гетерогенного окисления пористых материалов с образованием большого количества газообразных продуктов. Токсичность продуктов, скрытность начальной фазы процесса и способность переходить в активную форму провоцирующую пожары, определяют неослабевающий поток публикаций по этой тематике. В работе [6] проблема перехода тления в горение анализировалась в рамках макрокинетического подхода, предполагающего не описание всего процесса, а выяснение критических условий существования низкотемпературного режима выгорания топлива. Общепринятая в литературе кинетическая схема конверсии пористой среды включала пиролиз, окисление топлива и окисление полупродуктов. Было показано, что последняя реакция практически не влияет на характеристики волны тления вследствие низкой реакционной способности полупродуктов. Однако, при определенных условиях эта реакция способна самоактивироваться в процессе выгорания топлива и вызвать резкий подъем температуры во фронте химического превращения, инициируя газопламенные реакции. Расстояние, пробегаемое волной тления к моменту вспышки, характеризует способность перехода тления в горение в данной пористой среде.

Проблема тления далека от решения даже в простейших условиях контролируемого подвода газа в зону реакции. Трудности многократно возрастают при рассмотрении реальных процессов, протекающих в условиях естественной саморегулируемой фильтрации газа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин, ДАН, 206, №4 (1974) 905–908.
- [2] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский, ДАН, 241, №1 (1978) 72–75.
- [3] A.P. Aldushin, B.J. Matkowsky, Comb. Sci. Technol., 133 (1998) 293–341.
- [4] P.G. Saffman., G.I. Taylor, Proc. Roy. Soc., A245 (1958) 312–329.
- [5] А.П. Алдушин. Б.Ш. Браверман. ДАН. т.427, № 3 (2009) 340–343.
- [6] A.P. Aldushin, A. Bayliss, B.J. Matkowsky, Combustion and Flame, 145 (2006) 579–606.

COMBUSTION THEORY METHODOLOGY IN THE THEORY OF SENSITIVITY OF EXPLOSIVES TO THERMAL AND MECHANICAL ACTIONS

A.P. Amosov

Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russia
mvm@samgtu.ru

This report shows how the methodology of the combustion theory developed in scientific school of Merzhanov was realized in the development of the theory of sensitivity of the explosives.

The sensitivity of an explosive shows how readily to initiate the combustion or explosion of the explosive by outer actions both thermal and mechanical (a strike, a prick, a friction) Methods of estimation of the sensitivity to the thermal actions were analyzed by Merzhanov during the development of the thermal theory of ignition.

Initiation of explosives under mechanical actions is produced in most cases by ignition of local hot spots generated in the explosives during dissipation of the mechanical energy of the actions.

The most correct theory of ignition of the hot spot is the thermal theory of Merzhanov [1] For a hot spot with an ideal, uniform profile of the temperature T_h , the critical values of Frank-Kamenetsky number Fk :

$$Fk_n^{cr} = d_n (\ln \theta_0)^{m_n}, \quad (1)$$

where

$$Fk = \frac{Q\rho k_0}{\lambda} \frac{E}{RT_h^2} r^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_h}\right), \quad \theta_0 = \frac{E}{RT_h^2} (T_h - T_0),$$

$2r$ is the size of the hot spot (the width of the flat spot or the diameter of the cylinder or ball spot), T_0 is the temperature of the cold surrounding body, Q , k_0 , E is the thermal effect, a pre-exponent, and the activation energy of the chemical reaction of the thermal decomposition of the explosive correspondingly, R is the gas constant, ρ – the explosive density, λ – the thermal conductivity of the explosive, d_n and m_n are the constant coefficients in the range of $4 \leq \theta_0 \leq 25$:

$$n = 0, \quad d_0 = 2,66, \quad m = 1,3; \quad n=1, \quad d_0=7,39, \quad m = 0,83; \quad n = 2, \quad d_0=12,1, \quad m = 0,6,$$

where n is the index of the shape of the hot spot: $n = 0$ for the flat spot, $n = 1$ for the cylinder spot, $n=2$ for ball spot.

At a later time, the author of this report showed that along with condition of the ignition of the spot, consideration must be given to a condition for escape of the combustion from the hot spot, because the hot spot can ignite, burns away but does not ignite a surrounding cold body of the explosive [2]. On the base of analysis of the pattern of combustion growth on ignition of gases and nongaseous systems investigated by Merzhanov and on the base of the known concept of Zeldovich for ignition of gases by a spark, a rough estimate for escape of the combustion from the ignited hot spot was made in the form of a critical value of Zeldovich number Zd [2]:

$$Zd = \frac{ru}{a} \frac{T_h - T_0}{T_c - T_0}, \quad Zd = n + 1, \quad (2)$$

where c is the specific heat, $a = \lambda / (c\rho)$ – the temperature conductivity of the explosive, u is the linear combustion velocity, T_c is the temperature of the stationery combustion. So the condition of ignition of the hot spot (1) was supplemented with the condition of combustion leaving the spot (2). By the early 1970s, the main role of the friction heat release in generation of the hot spots under various mechanical actions was proved. In the same time, the author of this report started in Merzhanov laboratory in Chernogolovka and went on in Kuibyshev Polytechnic Institute (now Samara State Technical University) the theoretical investigation of the process of formation and ignition of hot spots at the cost of the heat release of friction in various conditions. In doing so, results of the thermal theory of ignition created by Merzhanov was used with reference to ignition by the friction heat release. Results of Merzhanov were also used indirectly during development of physical and mathematic models of the process of formation of the hot spots at the cost of the friction heat release and their criterion analysis similar to how Merzhanov made his models of the processes of ignition and combustion [3].

REFERENCES

- [1] A.G. Merzhanov, Comb. Flame, 10 (4), (1966), 341–348.
- [2] A.P. Amosov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 243 (3), (1978), 673–676.
- [3] A.P. Amosov, Thermal models of friction of inert materials and explosives, Mashinostroenie, Moscow, 2011 (in Russian).

НОВОЕ В ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ГАЗИФИЦИРУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

И.Г. Ассовский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва 119991 РФ
assov@chph.ras.ru

Тема доклада, столь обширная, обязывающая и интригующая, была предложена Оргкомитетом симпозиума. Очевидно, что в одном докладе невозможно всесторонне осветить современные тенденции в развитии теории горения. Поэтому автор, основываясь на собственном опыте, ограничился лишь несколькими вопросами достаточно общего характера, относящимися к твердым ракетным топливам и артиллерийским порохам, отражающим специфику горения энергоемких материалов в технических устройствах. При этом под теорией понимается не столько математическое моделирование процесса горения, сколько совокупность всех имеющихся представлений о его механизме, закономерностях и методах изучения, в том числе экспериментальных.

Газифицирующиеся энергоемкие системы используются в артиллерии и ракетной технике в качестве источников энергии и рабочего тела. Поэтому скорость газообразования, температура и состав продуктов горения являются важнейшими характеристиками горения таких систем. Знание закономерностей изменения этих характеристик во времени и по поверхности горения заряда на всех стадиях процесса, начиная от зажигания и воспламенения заряда, до полного завершения его горения является важнейшей задачей теории. В этой связи в докладе рассматриваются современное состояние и проблемы теории горения протяженных зарядов, критерии устойчивости их горения, критерии подобия экспериментальных и натуральных условий горения. Определенное внимание уделяется особенностям горения в РДТТ с управляемой тягой, а также особенностям горения металлизированных ракетных топлив, в том числе содержащих наноразмерные металлические компоненты. Анализ проводится, используя представления модели горения Беляева–Зельдовича (с ведущей зоной волны горения в газовой фазе) [1, 2] и модели Мержанова–Дубовицкого (с ведущей зоной в конденсированной фазе топлива) [3].

Обсуждается необходимость развития представлений о критических условиях зажигания (диаграмма Семенова) [4] и критериях устойчивости стационарного горения применительно к реальным условиям горения, с учетом характерных времен реального процесса.

Нелинейность системы приводит к тому, что даже для устойчиво горящих систем начальные условия (условия воспламенения) могут вызывать большие колебания скорости последующего горения на временах, масштаб которых на порядок превышает характерное время волны горения [5, 6]. Вместе с тем скорость горения систем, относящихся к области неустойчивости стационарного горения, может совершать большие колебания, в том числе хаотические [7], сохраняя мало изменяемую среднюю скорость горения. С учетом осреднения не только по времени, но и по пространству заряда, такие системы могут вполне удовлетворять существующим техническим требованиям.

Численные расчеты горения протяженных зарядов связаны с большими затратами компьютерной памяти и машинного времени. В целях экономии обычно максимально упрощают модель воспламенительного периода и пренебрегают химическими реакциями на этой стадии. Избежать этого можно, используя преимущества интегрального уравнения для температуры поверхности топлива, по сравнению с дифференциальным уравнением теплопроводности для теплообмена между газовой и конденсированной фазами топлива. На стадии процесса зажигания, в предположении достаточно большой энергии активации реакции газификации E , интегральное уравнение для изменения температуры поверхности топлива T_s с учетом тепловыделения от химической реакции имеет вид [6]:

$$T_s(t) = T_0 + \int_0^t (q / \sqrt{\pi \lambda \rho c (t - t')}) dt', \quad q^2 = q_s^2 + 2 \lambda \rho q_0 \int_T^{T_s} F dT, \quad F(T) = k_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где q_s - иницирующий поток тепла, например, от продуктов горения воспламенителя к поверхности заряда топлива: $q_s = \alpha (T_g - T_s)$; q_0 , k_0 - константы скорости тепловыделения и реакции газификации; λ , ρ , c - теплопроводность, плотность и теплоемкость к-фазы топлива; α - коэффициент теплообмена, индексы g и s относятся к газу и поверхности к-фазы топлива. Уравнение (1) в ряде случаев позволяет получить достаточно точные аналитические решения, в том числе для скорости распространения фронта воспламенения по поверхности заряда, а также для оценки температур камеры сгорания и других технических узлов [8].

Обсуждаются вопросы соответствия натурным условиям экспериментальных данных о скорости горения артиллерийских порохов и ракетных топлив, полученных в лабораторных установках. Рассматриваются возможные способы улучшения соответствия для стандартных методик измерения скорости горения топлив в бомбах постоянного давления, а также манометрических испытаний артиллерийских порохов в бомбах постоянного объема. Для протяженных зарядов важную роль играет скорость распространения фронта воспламенения

по поверхности заряда. Этот вопрос остается наименее изученным в теории горения. Для восполнения этого пробела требуется создание специальных установок, одна из которых представлена на рис. 1 [6,9].

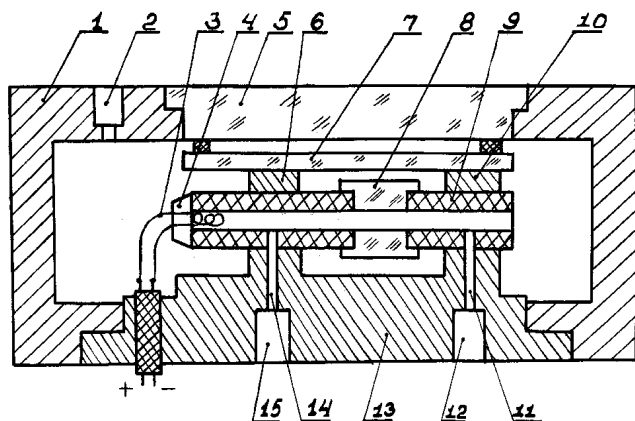


Рис. 1. Схема установки для измерения скорости воспламенения канала пороховой трубки: 1 камера сгорания; 2 соединительный трубопровод; 3 нить воспламенения; 4 заглушка канала; 5 смотровое окно; 6,10 фиксаторы затвора; 7 сменное окно; 8 инертная вставка; 9 пороховая трубка; 11, 12, 14, 15 отверстия под датчики давления, 13 затвор.

Эта установка позволяет отделить скорость распространения фронта зажигания канала от скорости распространения фронта свечения горячего газа, что важно для правильной оценки скорости газообразования при воспламенении протяженных зарядов. Распространение фронта зажигания по прогретой поверхности топлива является аналогом поперечных волн, наблюдаемых вблизи критических условий горения [10], поэтому указанная установка полезна и для изучения этого явления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Ф. Беляев, Ж. физ. хим., 14 (8), (1940) 1009–1025.
- [2] Я.Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12 (11–12), (1942) 498–524.
- [3] А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий, ДАН СССР, 129 (1), (1959) 153–156.
- [4] Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.: Наука, 1967.
- [5] И.Г. Ассовский, З.Г. Закиров, О.И. Лейпунский, О влиянии условий зажигания на горение пороха, ФГВ, 19 (1), (1983) 41–46.
- [6] И.Г. Ассовский, Физика горения и внутренняя баллистика, М.: Наука, 2005.
- [7] А.А. Беляев, З.И. Каганова, Б.В. Новожилов. Физика горения и взрыва, 40 (4), (2004) 60–66.
- [8] И.Г. Ассовский, О.А. Кудрявцев, В.С. Расходов, Современные модели и методы расчета внутриваллистических процессов в ракетно-ствольных системах Тула: Тульский Гос. Унив., 2004.
- [9] О.А. Кудрявцев, И.Г. Ассовский. Теплофизика процесса артиллерийского выстрела. Том 1. Экспериментальные методы внутренней баллистики. Диагностика воспламенения и горения метательных зарядов. Пенза: ПАИИ, 2004.
- [10] В.Н. Маршаков, А.Г. Истратов. Критический диаметр и поперечные волны при горении порохов. Физика горения и взрыва, 43(2), (2007) 72–78.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ГОРЕНИЕМ, ВЗРЫВОМ И ДЕТОНАЦИЕЙ ГАЗОВ

В.В. Азатян

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

До недавнего времени для управления газофазными процессами горения и взрыва использовались практически только нехимические методы (огнепреградители, пламегасители, сильное разбавление инертными газами и т.п.). Между тем, поскольку в основе горения лежит химический процесс, то методы, способные влиять на химический механизм, должны быть более эффективными. Недооценка возможностей химических методов определяется в основном сложившимися представлениями о химической природе горения газов. Было общепринятым, что роль реакционных цепей существенна только при давлениях в десятки раз ниже атмосферного давления. При более высоких давлениях горение считалось результатом только прогрессивно ускоряющегося саморазогрева системы. Реакцию горения представляли как одноактный процесс, в котором конечные продукты получают непосредственно из исходных реагентов. Очевидно, что такого типа процесс может самоускоряться только в результате саморазогрева. До последнего времени для описания горения газов использовался соответствующий этому механизму математический аппарат.

Нами было обращено внимание на коренное противоречие прежних представлений ряду фундаментальных закономерностей. Иллюстрацией являются приведенные ниже примеры.

1. Смеси водорода, углеводородов и многих других соединений с кислородом способны при 1 бар воспламениться и гореть, например, при 900 – 1300К, вопреки очень большим энергиям активации (более 200 кДж/моль) реакций непосредственно между их молекулами и O₂.

2. Объяснение очень сильной температурной зависимости скорости реакций горения, основанное на допущении о большой энергии активации в функции Аррениуса, приписываемой этим процессам, явно противоречит присущим горению большой скоростям.

3. Сильное тормозящее влияние на горение малых примесей ряда веществ невозможно при не цепном, тем более одностадийном механизме реакций.

В большом цикле наших теоретических и экспериментальных работ было показано, что вопреки прежним представлениям, в газофазных процессах горения газов химический процесс является разветвлено-цепным не только при давлениях, в десятки раз ниже

атмосферного давления, но также при любых более высоких давлениях, при любом саморазогреве. Поэтому, закономерности воспламенения и распространения пламени, взрыва и детонации определяются, прежде всего, конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей и коренным образом отличаются от тех, которые следовало ожидать при традиционном допущении о нецепном механизме процесса. На основе развиваемой нами теории неизотермических цепных реакции получили объяснение практически все особенности процессов газофазного горения, в том числе, не находившие объяснения ранее. Предсказаны и обнаружены новые закономерности, важные для практики.

Благодаря выявлению цепной природы процессов горения в условиях практики стало возможным разработать эффективные химические методы управления всеми их режимами, включая взрыв и детонацию, при любых начальных температурах вплоть до 1700К и в широком интервале давлений. Предложенные методы и химические средства управления горением, взрывом и детонацией водорода, метана и синтез газа прошли успешные испытания в больших объемах и получили положительную оценку соответствующих межведомственных комиссий в Москве и в Кемерово. Предложенные присадки коррозионно- безопасны, не токсичны, не дороги. Основные методы и средства защищены патентами.

Исследования проводятся при активном участии ведущих специалистов ряда академических и других институтов России и Германии.

DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC BASIS FOR ADVANCED EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR REPROCESSING OF IRRADIATED SPENT NUCLEAR FUEL AND THEIR RADIATION SAFETY

E.V. Belova*¹, A.V. Rodin¹, E.R. Nazin², I.G. Tananaev¹, B.F. Myasoedov¹

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

² Scientific and Engineering Center for Nuclear and Radiation Safety

* bl174@bk.ru

At the present time, throughout the world during the extraction processing of irradiated fuel rods of nuclear power plants with the aim to extract plutonium from them and other valuable components tributyl phosphate (TBP) is used as an extractant, as well as a diluent – aliphatic hydrocarbons (*n*-paraffins). The original chemical system of this technology is nitric acid solution containing uranium, plutonium, transplutonium elements, gamma- and beta-active products of uranium fission. Used in reprocessing technology connection: extractants, diluents, organic reducing agents are generally combustible liquids. Their contact with nitric acid are followed by oxidation reactions that occur in certain circumstances, with the release of gaseous products and an increase in temperature. Speed of oxidation processes are dependent on many factors: temperature, concentration of components, their resistance to oxidation with nitric acid. When the extraction processing of irradiated nuclear fuel to the intensity of oxidative processes are strongly influenced by radiation and radiation-thermal effects. Depending on the conditions of oxidative processes in the extraction systems can proceed with a relatively constant rate of formation of liquid- and gas products, or autocatalytic mode - with self-heating of the mixture and rapidly accelerating gas evolution. In both cases, they are potentially dangerous due to the increase of pressure in the apparatus up to their deformation or rupture. In the global and domestic practice, there have been cases of accidents at the radiochemical enterprises related to the thermal explosion of the extraction mixture, for example, the Savannah River in America, Tomsk in Russia.

Providing explosion safety of radiochemical plants technological operations for processing of irradiated nuclear fuel and high-level liquid waste requires systematic information on the mechanisms and kinetics of the interaction of nitric acid with the components of the extraction systems. Kinetic studies allow us to estimate the influence of various factors on the development of oxidative processes, as well as to determine the boundary conditions from escalating the oxidative processes in the autocatalytic mode. In the literature there are no systematic data on the problem of

oxidation processes in the radiochemical technology subject to the conditions of their existing on radiochemical enterprises.

To solve the explosion safety problem of the extraction processes it is necessary to obtain information on the explosive characteristics of the extraction system that would assess the safety and regulatory conditions of maximum permissible parameters for manufacturing operations, as well as be a baseline data to assess the probability of accidents and their consequences. In our opinion, such characteristics as applied to extraction systems are:

- maximum speed of gassing in open vessels
- onset temperature of exothermic processes, the so-called "start" temperature of thermal explosion
- specific volume of gaseous products in oxidation processes
- thermal effects of the explosion, in the equivalent of TNT

To obtain these data, a series of works on the interaction of thermochemical organic solutions of tri-n-butyl phosphate (TBP) with nitric acid and uranyl nitrate to assess the hazardous properties of the extraction mixtures at their long-term operation under exposure to ionizing radiation.

The work was done in two ways:

- Experimental determination of kinetic parameters and their temperature dependences for these processes in an open vessel;
- The definition of "starting" temperature and characteristics for exothermic processes of interaction of the extractant with HNO_3 in a closed vessel.

The aim of research was to obtain information about the mechanism of interaction between the components of the extraction mixtures, kinetics of heat- and gas evolution for the simulation of potentially hazardous oxidation processes, also the evaluation of boundary conditions for their development into a thermal explosion during the change of the temperature and concentration of oxidant and issue-based recommendations to prevent hazardous situations, for the explanation by the kinetic data of oxidation reactions mechanisms.

KINETICS OF FAST AND SUPER-FAST REACTIONS IN CONDENSED SYSTEMS UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS: SOME NEW RESULTS

A.A. Berlin¹, A.A. Denisaev¹, A.S. Mukasyan², and A.S. Shteinberg³

¹Semenov Institute of Chemical Physics, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

²University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA

³ALOFT, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA 94708, USA

In his lecture given in Novosibirskii Akademgorodok in 1972, Alexander Merzhanov formulated and presented grounds for a new direction of chemical physics called *non-isothermal methods of chemical kinetics* (NIK) for the first time. In this pioneering work, he clearly showed basic advantages of the NIK methods in comparison with classical methods of chemical kinetics. The NIK methods and approaches have been widely used in the basic and applied chemistry studies and in chemical engineering. This presentation is devoted to the application of the NIK theory and practice for the study of such a new and almost unexplored area as kinetics of fast and super-fast reactions in condensed systems (components and compositions of so-called energetic materials, EM) under static and dynamic conditions. NIK methods used for the study of mechanism and kinetics of fast high-temperature reactions in condensed energetic materials are reviewed. Data obtained by the methods of linear pyrolysis, ignition and modified thermal analysis are presented. Results of the kinetic study of high-temperature decomposition of a number of homogeneous and heterogeneous EM used in the modern rocket and aviation engineering (nitrocellulose, solid rocket propellants, h/c hydrogen peroxide, nitrous oxide) are given. A phenomenon of electrothermal explosion (ETE), an ETE-based kinetic method of electrothermal analysis (ETA) and a new original instrument electrothermal analyzer (ETA-100) allowing one to study super-fast reactions (the complete conversion times are less than 10^{-4} s) in condensed systems at the temperatures up to 3600 K are described. Some new results obtained for a number of gasless SHS systems and some thermites are presented. Kinetic data for fast reactions under static conditions and at low- and high-speed impacts are compared.

SHS AND SPS PROCESSES

F. Bernard*, J.C. Niepce

ICB UMR 5209 CNRS / Université de Bourgogne. 9 Avenue A. Savary BP 47870 – 21078 Dijon - France

* fbernard@u-bourgogne.fr

The production of dense nanostructured materials is a main challenge for many research groups. Usually, it is essential to develop alternative synthesis routes from classical ones. Concerning the Self-propagating High-temperature Synthesis, the preparation method of powder mixture has been modified by introducing a high energy ball milling. The mechanical activation by a control of the shock power allows preparing agglomerates having an intimate mixture of reactants at the nanoscale. Indeed, such a mechanical activation enhances SHS reaction by a modification of the ignition, the propagation of the combustion front and the microstructure of end-products. Moreover, the ignition of low exothermic systems is possible starting from mechanically activated powder mixture [1]. However, to reduce or eliminate the large porosity in the final products, which is the main disadvantage of this process, some workers suggest applying a mechanical pressure during the combustion.

Consequently, the process to fabricate dense nanostructured materials from elemental reactant powders consists in two main steps: (a) mechanical activation and (b) field activated synthesis and densification in one step, i.e. fast reactive sintering, using an Spark Plasma Sintering device [2–5]. In the former, mixture of pure elemental powders was co-milled in a Fritsch planetary ball mill (the so-called vario-mill P4 Pulverisette). Then, the mechanically activated powder mixtures were first cold compacted into cylindrical graphite dies lined with graphite foil using a uniaxial pressure of 80 MPa for 2 minutes. The graphite die containing the cold-compacted sample was placed inside the SPS reaction chamber, which was then evacuated and back-filled with argon (industrial argon, 99.995% pure) to minimize oxidation. By repeated application of an ON-OFF DC pulses delivered by the SPS, the spark discharge point and the Joule heating points are transferred and homogeneously dispersed within the overall specimen and resulted in an efficient SHS ignition and sintering with low power consumption. A uniaxial pressure of 14 kN (i.e. 70 MPa) was applied during the reaction and maintained during cooling. A high DC current was applied, increasing from 0 to 1750 A in 20 s. The maximum total duration of the current before the cooling is 4 minutes (Figure 1). Temperatures were measured on the surface of the sample by means of a type-K thermocouple. In addition, the SPS device allows the possibility to follow versus the time the

displacement of the sample along the axis Z corresponding to thermal transformations which occurred during the flash sintering.

Finally, a carefully control of the flash reactive sintering processing parameters (time, temperature via current intensity and pressure) is necessary to prepare products with a microstructure and a porosity perfectly controlled. Following this approach, the synthesis of dense ceramics, composites and intermetallic compounds was also demonstrated.

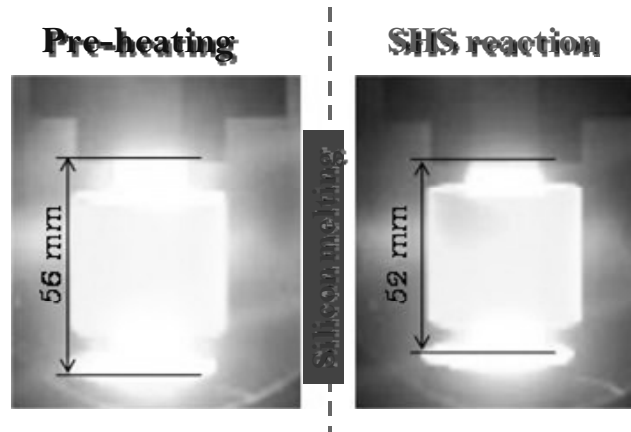


Fig. 1. “In-situ” Visualization of the flash reactive sintering for producing MoSi_2 starting from mechanically activated $(\text{Mo}+2\text{Si})$ powder mixture [4, 5]

REFERENCES

- [1] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caer, J.L. Guichard, P. Delacroix, A. Mocellin, O. Tillement, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 305–314.
- [2] F. Bernard, F. Charlot, E. Gaffet, Z.A. Munir, *J. Am. Ceram Soc.*, 84 (5) (2001) 910–914.
- [3] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, Z. A. Munir, *Scr. Mater.*, 50 (5) (2004) 691–696.
- [4] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, D.Vrel, N.Boudet, F.Bernard, *Acta Mater.*, 55 (2007) 6051–6063.
- [5] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Yu. Grin, F. Bernard. *J. Alloys Comp.*, 465 (2008) 344–355.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СВС-НИТРИДОВ

Боровинская И.П.

Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия,
inna@ism.ac.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на процессах горения, по своей природе близок к экстремальным процессам (температура горения – 1500-4000 К, скорость распространения волны горения $\geq 0.5-20$ см/с, скорость нагрева вещества – 10^3-10^6 К/с, скорость остывания – быстрая закалка, выдержка при температуре) и обеспечивает условия получения веществ в разных состояниях: аморфных, метастабильных, твердых растворов, расплавов и др.

При этом структуры синтезируемых соединений в процессе горения и при остывании могут претерпевать различные превращения, обусловленные как условиями синтеза, так и условиями остывания.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований механизма формирования кристаллов продуктов горения при синтезе нитридов кремния, алюминия и сиалонов. Будет рассмотрено влияние условий проведения процесса (высокие, до 100 МПа давления газообразного азота, горение в условиях конденсационного СВС, кристаллизация из расплавов) на структуро- и фазообразование продуктов горения в системах кремний-азот, алюминий-азот, в сложных шихтовых составах при синтезе сиалонов.

Обсуждается возможный механизм образования скелетных и антискелетных кристаллитов, дендритных образований, метастабильных фаз, различных модификаций (α и β -нитрид кремния), наночастиц. Даны представления о возможном механизме формирования структуры нитридов кремния, алюминия и сиалонов при использовании добавок, способствующих образованию газообразных промежуточных продуктов. Приводятся некоторые характеристики продуктов горения, полученные различными методами химического и рентгенофазового анализа, а также морфологические исследования и энергодисперсный анализ с использованием электронных сканирующих микроскопов.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ФАЗ ПРИ СВС ГРАДИЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti-Si-C И Ti-Al-C

O.D. Boyarchenko*¹, S.G. Vadchenko¹, A.E. Sytshev¹, D. Vrel², N.V. Sachkova¹

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

² Université Paris 13, CNRS, Institut Galilée, Villetaneuse, 93430 France
olgaboyarchenko@gmail.com

В работе проведены эксперименты в режиме СВС в системах $Ti_5Si_3-TiC_{0.5}$ и $TiSi-TiC_{0.65}$ с целью исследования взаимодействия на границе раздела различных составов, как между собой, так и с различными металлическими подложками для дальнейшего использования их в качестве сварочных материалов.

В процессе СВС выделяется значительное количество тепла, которое может быть использовано не только для дальнейшей переработки или формирования структуры синтезируемого материала (например, литых или заданной пористости), но и в качестве источника дополнительного тепла для соединения разнородных материалов. Для образования надежного соединения между разнородными материалами, трудно поддающимися пайке или сварке обычными методами, СВС дает возможность подобрать переходные, в том числе градиентные составы.

Для выбранных систем была исследована зависимость состояния переходной зоны от различных факторов – усилия поджатия образцов, состояния поверхности исходных образцов.

Для экспериментов с системой $Ti_5Si_3-TiC_{0.5}$ в цилиндрической пресс-форме диаметром 12 мм прессовали таблетки из смесей $5Ti + 3Si$ и $Ti + 0.5C$ до относительной плотности $d_{отн} = 0.69$ ($5Ti + 3Si$) и 0.66 ($Ti + 0.5C$). Аналогично готовились образцы на основе $Ti-Al-C$, однородно перемешанные, и слоевые из смесей $Ti + C$ и $Ti + Al$. Эксперименты проводились в режиме послойного горения – поджиг осуществлялся от ленты быстро горящего состава $Ti + 2B$, чтобы обеспечить одновременное воспламенение поджигаемой таблетки ($xTi + ySi$) по всей плоскости, или ацетиленовой горелкой. Для регистрации изменения температуры вверху и внизу образца помещали термпары (WRe5/WRe20). Между таблетками помещали термпару и прокатанные проволоки или фольги из различных металлов (Ti, Ta, Nb, Mo, Ni, нихром) для регистрации смещения границ раздела между таблетками в ходе реакции и получения

информации о взаимодействии этих металлов с исходными составами. Сверху образец поджимался с определенным усилием, обеспечивающим плотный контакт между исходными таблетками.

Для исследования влияния состояния поверхности исходных образцов на образование переходной зоны с таблеток снимался поверхностный уплотненный слой, образующийся при прессовании. Подобная подготовка образцов позволяет обеспечить выравнивание плотностей в пределах каждой таблетки и на границе их контакта для получения прочного соединения.

Исследовано влияние усилия поджатия образцов на образование переходной зоны. Оптимальное усилие поджатия позволяет получить низкопористый материал с высокой адгезией в области переходной зоны. Большие нагрузки приводят к деформации образцов в процессе синтеза.

Синтезированы образцы составов $Ti_5Si_3-TiC_{0.5}$, $TiSi-TiC_{0.65}$ и $TiC-Al_3Ti$. На границе раздела различных составов обнаружено образование тройных МАХ-фаз Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , повышающих прочность сварного соединения. Фазовый анализ продуктов взаимодействия металлических меток с компонентами исходных реакционных смесей показал формирование многофазных продуктов, что является результатом реакционной диффузии.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов.

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПРИ УДАРНОЙ НАГРУЗКЕ

С.Н. Буравова*, Е.В. Петров, И.В. Сайков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, 142432, Россия
*Svburavova@yandex.ru

Проведенный анализ твердофазного синтеза сульфидов, силицидов, интерметаллидов позволил выявить основные особенности протекания химической реакции в условиях импульсного воздействия на реакционную смесь. Ультрабыстрая реакция является результатом инициирования в горячих очагах на фронте ударной волны, при этом оказалось, что степень превращения химической реакции не значительна. Не ясно, какие процессы в гетерогенных средах приводят к возникновению очагов. Высказывается мнение, что к реакции в местах контакта частиц приводят высокие напряжения, превышающие динамический предел текучести, и создающие пластические течения. Высокая температура в локальных очагах может приводить к расплавлению компонентов, что также способствует возникновению реакции. Не изученным остается вопрос, что происходит с основной массой смеси, непрореагировавшей во фронте. Экспериментально полученные профили температуры в прессованной смеси Mg + S (24 ГПА) обнаруживают постепенный подъем температуры, который достигает высокого уровня к 6 -8 мкс, что свидетельствует о наличии широкой зоны реакции. Волна разгрузки не приводит к срыву реакции, догорание имеет место после снятия давления. По-видимому, процесс догорания требует значительного времени до нескольких десятков микросекунд. К сожалению, имеются только единичные работы в этом направлении. Не изученным остается вопрос, может ли сверхбыстрая реакция в очагах поддержать инициирующую ее ударную волну и обеспечить постоянство скорости распространения. Проблема так же требует своего изучения.

СВС НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЦЕТАТОНИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин*

Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, ул Тропинина, д 49, Россия

*permin@ihps.nnov.ru

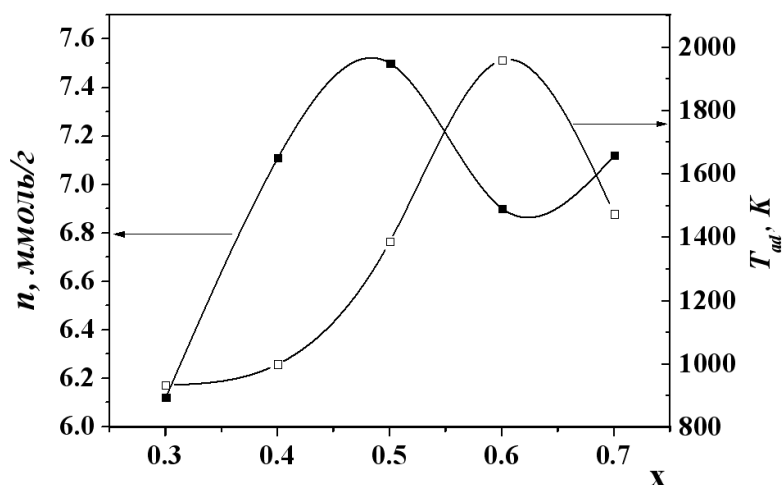
Оксид иттрия, легированный ионами редкоземельных элементов, является перспективным материалом для создания керамических лазерных сред ближнего ИК-диапазона. Основопологающей стадией получения такой керамики является синтез наноразмерных слабоагломерированных порошков высокой чистоты. В числе прочих, широко используется метод СВС нанопорошков Y_2O_3 с применением в качестве окислителя нитрата иттрия, а горючего - кристаллических органических веществ: глицина, лимонной кислоты, триэтанолamina и др [1]. При этом основной акцент в публикациях делается на зависимости морфологии порошков от состава исходной смеси; термодинамическому анализу или экспериментальным исследованиям параметров реакционной системы (адиабатическая температура, объём и количество вещества газообразных продуктов реакции) внимания практически не уделяется. Представляло интерес выполнить такие исследования для разработанной нами системы СВС высокочистых нанопорошков оксида иттрия из смешанных солей уксусной и азотной кислот – ацетатонитратов иттрия $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot 3xH_2O$, где $x=0.3-0.7$.

Для синтеза ацетатонитратов навеску Y_2O_3 растворяли в смеси уксусной и азотной кислот, взятых в необходимом соотношении. После высушивания полученное соединение разделяли на порции ~3 г и помещали в печь, предварительно нагретую до $700^\circ C$ для инициирования СВС. В результате получалась хрупкая пена, состоящая из наноразмерных частиц оксида иттрия.

Для расчёта термодинамически обусловленных параметров реакции были найдены стандартные энтальпии образования исходных веществ с применением метода валентных состояний (МВС) атомов в химическом соединении. $\Delta_f H^\circ$ составили от -481.4 до -499.3 ккал/моль для $x=0.3-0.7$ соответственно. При термодинамическом исследовании процесса было использовано программное обеспечение ИВТАН ТЕРМО. Вид зависимости адиабатической температуры от состава прекурсора (рис. 1) хорошо согласуется с экспериментальными данными и имеет максимум при составе исходного соединения, в котором окислитель и восстановитель содержатся в стехиометрическом соотношении

($x=0.61$). Вид зависимостей объёма газообразных продуктов и адиабатной температуры от состава исходной смеси идентичен, функция количества вещества от состава имеет локальный минимум при стехиометрическом составе. Наиболее подходящим диапазоном для проведения СВС является область составов $x=0.55-0.65$, где наблюдается максимум температур (что обеспечивает наличие самораспространения) и объёма газообразных продуктов реакции (что способствует лучшему диспергированию продукта синтеза).

Методом совместной термогравиметрии-дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) проведено исследование особенностей термодеструкции ацетатонитратов иттрия. Установлено, что инициирование СВС обусловлено началом распада ацетатных групп при



температуре $\sim 390^\circ\text{C}$.

Рис. 1. Зависимость количества вещества газообразных продуктов реакции и адиабатической температуры от состава прекурсора

Морфология Y_2O_3 исследовалась с помощью методов электронной микроскопии (ЭМ) и статического светорассеяния. По данным ЭМ размер первичных частиц порошка составляет 50-100 нм, частицы имеют округлую форму. На основании результатов измерения удельной площади поверхности БЭТ методом показано, что максимальная дисперсность ($46.7 \text{ м}^2/\text{г}$) характерна для порошков Y_2O_3 , полученных из ацетатонитратов с $x=0.7$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] S. S. Balabanov et al, Inorganic Materials, Vol. 47, No. 5, (2011) pp. 484–488.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

С.М. Бусурин*¹, П.А. Цыганков², Н.В. Сачкова¹, Е.В. Илларионова¹, М.Л. Бусурина, А.Е.¹, Сычев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.В.Баумана, Москва, Россия

* busurin@ism.ac.ru

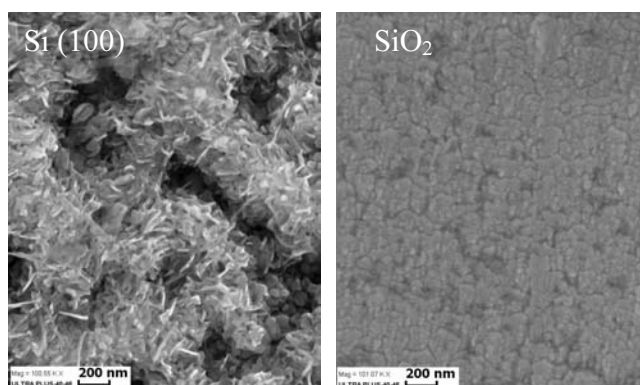
Современные технологии изготовления электронных приборов с использованием полупроводниковых элементов предъявляют повышенные требования к физическим свойствам и структуре исходных материалов. Особые условия существуют и для тонкопленочных слоев оксидов, которые применяются в датчиках пожароопасных и токсичных газов в качестве сенсорного элемента. Состав и морфология газочувствительного материала должны обеспечивать чувствительность на заданную концентрацию детектируемого газа в атмосфере в определенном интервале температур. Последние исследования показали [1], что ферриты на основе NiFe_2O_4 обладают чувствительностью к некоторым типам горючих газов, таких как CH_4 и LPG (liquid petrol gases).

В данной работе методом ионно-плазменного распыления [2] порошка феррита никеля, полученного методом СВС, были сформированы пленки толщиной порядка 1 мкм на подложках из обычного стекла и монокристаллического кремния Si (100). Ионный пучок, сформированный ионной пушкой, фокусировался и направлялся на ферритовую мишень. В результате воздействия пучка ионов происходил перенос вещества на подложки. Направление (угол) с максимальными потоками распыленного вещества находился экспериментально и составлял 45° к материалу мишени, структуры и топологии её поверхности. Средняя энергия ионов Ar в пучке около 750 eV, плотность тока на мишени 10–15 mA/cm^2 . Мишень представляла собой кассету размером 100 × 100 мм с набором стандартных прессованных образцов материала NiFe_2O_4 .

Пленки, полученные в результате ионного распыления феррита, имели толщину порядка 1 мкм. Поверхность визуально выглядела сплошной с зеркальным эффектом. Микроструктурные исследования показали что, как в случае подложки SiO_2 , так и в случае подложки Si (100), покрытие состоит из частиц размера 100 нм и менее. При этом

шероховатость поверхности не превышает 25 нм. Элементный анализ показал наличие в образцах, как элементов феррита, так и элементов подложки.

Поскольку для использования в датчиках газов требуется нагрев газочувствительного слоя, до температур порядка 700 К, был проведен отжиг полученных пленок при 760 К для стабилизации состава. Отжиг вызвал различные изменения в структуре образцов. Так для подложки кремния покрытие стало рыхлым с разветвленными трещинами, при этом частицы приобретали пластинчатую форму и агломерировались между собой с образованием пор размером более 200 нм.



Исследование газочувствительности к метан-воздушной смеси данных пленок показала снижение электросопротивления пленки на подложке кремния в 2.5 раза в диапазоне температур 550–640 К по сравнению с сопротивлением в воздушной атмосфере. Эксперимент проводился в закрытом объеме с заданной концентрацией метана 0.9 объемн. %, что примерно соответствует 20% от (НКПР) нижнего концентрационного предела распространения пламени. Данные тонкопленочные образцы обладают лучшей газочувствительностью, чем объемные прессованные, для которых при данных концентрациях метана наблюдалось изменение сопротивления феррита на уровне 0.5.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Xu, X. Jia, X.Lou et al., *Sensors Actuators B*, 120, (2007) 694–699.
- [2] H.C. Su, J.Y. Dai, Y.F. Liao et al., *Thin Solid Films*, 518, (2010) 7275–7278.

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ КАК ОСНОВА СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

А.А. Бутаков

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия
buta@icp.ac.ru

В настоящее время можно выделить несколько научных направлений применительно к исследованию закономерностей протекания экзотермических реакций в химических реакторах. К ним относятся метод бифуркаций, теория катастроф, методы теории горения, прямые методы численного и экспериментального исследования. Различные подходы породили и различную терминологию, используемую при трактовке наблюдаемых явлений и результатов. Так например, при описании тепловой неустойчивости и существовании области множественности стационарных состояний используются термины "пороговый режим", "катастрофа типа сборки", "катастрофа типа складки", "выход процесса из-под контроля", "область высокой параметрической чувствительности". Наиболее емким термином, подразумевающим широкий спектр явлений, присущих нелинейным системам, к которым относятся также экзотермические процессы в химических реакторах, является термин "синергетика". Используемая в теории катастроф и бифуркаций линеаризация уравнений справедлива только для малой окрестности точки катастрофы (бифуркации) и может приводить к ошибкам при определении области неединственности стационарных состояний. Большое количество параметров и возможные вариации их значений в широких пределах затрудняют анализ и обобщение результатов непосредственных численных и экспериментальных исследований.

Развитые в теории горения аналитические методы, большой фактический материал численных и экспериментальных исследований, а главное, четкая физическая трактовка результатов, понятных для широкого круга исследователей, включая инженерный состав химико-технологических производств, позволяет анализировать, систематизировать и обобщать не только стационарные, но и динамические режимы экзотермических реакций как в химических реакторах смешения (системах с сосредоточенными параметрами), так и в реакторах вытеснения (системах с распределенными параметрами).

В докладе приведены некоторые результаты работ на заявленную тему, выполненные автором и другими сотрудниками научной школы Мержанова в течение последних сорока лет.

THE FEEDBACK BETWEEN SOLID STATE REACTION AND RELAXATION OF REACTION-INDUCED STRESS: COMBINED FRONT OF REACTION AND FRACTURE; PHENOMENA OF THE FRACTURE SELF-ORGANIZATION

S.A. Chizhik*, A.A. Sidelnikov, A.A. Matvienko

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Kutateladze 18, 630128 Novosibirsk, Russia.
*stas@solid.nsc.ru

An in-depth analysis of the kinetics of any heterogeneous reaction, and particularly solid state reaction, requires application of a macrokinetic approach which considers various transfer processes occurring during reaction. One of the remarkable features of macrokinetic processes is appearance of so-called feedback phenomena – mutual influence of the transfer processes and elementary stages of the reactions leading to various nonlinear effects, for example, to spatial and temporal self-organization.

The effect of thermal feedback is well known from the theory of combustion. But for the most of solid state transformations the feedback of another nature is inherent, in addition, which originates from the mechanical properties of the solid substances. Almost any chemical reaction going on in solid substance causes change of the volume or structure of the solid reagent. The volume misfit leads to non-uniform deformation and stress localized near interphase boundaries and within adjacent reaction zone. The stress can affect solid state transformation in many aspects including influence on the elementary stages, structure transformations, and mass-transfer processes. It is

usual for deformation caused by solid state reactions to reach a value of several percent or even tens of percent. This inevitably leads to very intensive relaxation processes such as plastic deformation or fracture producing rich variety of defects, including vacancies, pores, dislocations, cracks and others. These defects influence the reaction to an even

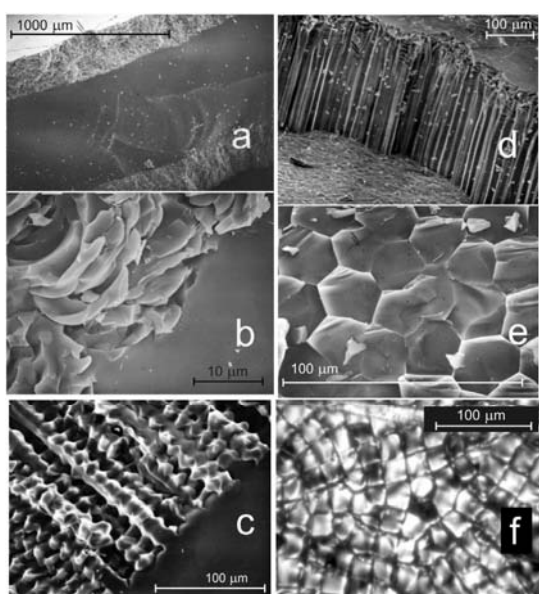


Fig. 1. Morphology of the fracture observed in the reaction of ion exchange in silica lime glass: (a, b) – disordered, (c) – ordered with oscillations, (d) – ordered prismatic with hexagonal (e), or quadrangular (f) cross section.

greater degree. Chemical and physical properties of solid reagents can be changed significantly by the defects produced in a great quantity resulting in autocatalysis or autoinhibition effects. The feedback under consideration is valid for any solid state reaction, including combustion, but expresses itself most thoroughly in the reactions with low thermal effect. It is responsible for such topochemical phenomena as localization of reaction in the "reaction nuclei" and auto-localization of reaction on the boundary between solid reagents and products (reaction front). It defines the structure of the reaction zone, the rate of the reaction front and the morphology of resulting solid products. The formation of sharp reaction fronts instead of extensive diffusion profiles is one of simple manifestation of the non-linearity introduced by this type of feedback. More complicated effects are possible as well – self-organization, for example. A very interesting scientific problem consists in development of a continuous formalism describing the contribution of such a feedback in the general macrokinetics of solid state reactions.

The fracture is the main stress relaxation mechanism for the reactions resulted in volume shrinkage (reactions of thermal decomposition, dehydration of crystal hydrates etc.). A typical density of elastic deformation energy in the reaction zone provides fracture on the scales ranged from nanometers to hundreds of microns. The fracture accelerates heterogeneous reactions due to increase of the reaction surface area and shortening of the diffusion paths. Resulting positive feedback leads to the formation of self-sustained combined front of reaction and fracture.

The reaction of ion exchange in soda-lime glass was experimentally studied as a model solid state reaction with the positive feedback between reaction and fracture [1]. The selforganization phenomena were observed in the investigated reaction – transitions between disordered and ordered fracture morphologies (hexagonal and quadrangular prismatic structures or oscillating structures seen on the Fig. 1). The mathematical model of stationary combined front of reaction and fracture was developed [2, 3]. The model allows predicting the stable morphology of the fracture and stationary values of the front velocity and fracture scale.

REFERENCES

- [1] S.A. Chizhik and A.A. Sidelnikov, *Solid State Ionics*, 178, (2007) 1344-1352.
- [2] S.A. Chizhik and A.A. Sidelnikov, *Solid State Ionics*, 178, (2007) 1487-1492.
- [3] S.A. Chizhik and A.A. Sidelnikov, *Solid State Ionics*, 179, (2008) 1823-1834.

FABRICATION OF LUNAR AND MARTIAN PHYSICAL ASSETS BY SHS REACTIONS

Gianluca Corrias, Roberta Licheri, Roberto Orrù*, Giacomo Cao*

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Centro Studi sulle Reazioni Autopropaganti (CESRA), Unità di Ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), Unità di Ricerca del *Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Dipartimento di Energia e Trasporti - Università degli Studi di Cagliari, Piazza D'Armi, 09123 Cagliari, Italy

* Authors to whom correspondence should be addressed:

R. Orrù (E-mail: orru@dicm.unica.it; Ph.: +39-0706755076; Fax: +39-070-6755057)

G. Cao (E-mail: cao@dicm.unica.it; Ph.: +39-0706755058; Fax: +39-070-6755057)

The development of a new process potentially useful for future manned Lunar and/or Martian space missions in the framework of the so-called ISRU (In-Situ Resource Utilization) and ISFR (In-Situ Fabrication and Repair) concepts is described and discussed in this work. This process involves the fabrication of physical assets by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) for construction applications in Lunar and Martian environments starting from different Lunar or Martian regolith simulants and aluminum, as reducing agent. In addition, although Moon and Mars already contain ilmenite (FeTiO_3) and iron oxides, respectively, the latter ones are also added to the initial mixtures to promote suitable SHS reactions. A complete scheme for the fabrication of physical assets to be used as protection against solar rays, solar wind and meteoroids, where all required stages are indicated, is finally proposed in the framework of a recently filed patent.

Keywords: ISRU, ISFR, Moon, Mars, Regoliths, SHS, Fabrication techniques

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: ОТ МЕТОДА К ТЕХНОЛОГИИ

Э.М. Глаговский (НИЯУ МИФИ), А.В. Куприн, А.И. Богданов (ОАО ВНИИНМ),
Ю.М. Куляко, С.Е. Винокуров, Б.Ф. Мясоедов (ИФХЭ РАН),
Э.Е. Коновалов (ФГУП ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск), С.В. Юдинцев (ИГЕМ РАН)

Утилизация высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке облученного ядерного топлива, и, в первую очередь, долгоживущих радионуклидов является стратегически важной экологической задачей.

В настоящее время на комбинате Маяк в промышленном масштабе реализуется процесс остекловывания жидких ВАО в печи ЭП-500 с получением алюмофосфатного стекла. Однако, стекло ввиду его низкой гидролитической стойкости при повышенных температурах и склонности к девитрификации нельзя рассматривать в долгосрочной перспективе в качестве гарантированно устойчивой экологически безопасной формы изоляции долгоживущих радионуклидов и продуктов деления от биосферы.

В этой связи в последнее время активно разрабатываются альтернативные остекловыванию способы отверждения ВАО в керамические минералоподобные матричные материалы, характеризующиеся высокой термодинамической стабильностью, химической, термической и радиационной стойкостью.

Разрабатываемый авторами способ отверждения ВАО в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по своей природе отвечает критериям ресурсосбережения, а отсутствие сложного аппаратного оформления практически исключает образование ВАО 2-го порядка.

Авторами проведены исследования высокотемпературного синтеза минералоподобных матриц на основе $Y-Al$ граната с инкорпорацией в его структуру Ce , Nd , Sm , Zr , Mo , U и ^{241}Am . Для синтезированных образцов содержание в шихте элементов-имитаторов радионуклидов ВАО составляло около 10% мас; содержание урана – около 3% мас; удельная активность ^{241}Am в образце матрицы - $8 \cdot 10^7$ Бк/г.

Рентгенофазовый анализ образцов матриц показал, что основными фазами являются целевые $Y-Al$ -гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) и элементный молибден. Матричный материал практически не

содержит самостоятельных фаз оксидов элементов-имитаторов, включая оксиды урана, циркония и РЗЭ, которые изоморфно вошли в структуру Y-Al граната, изолируясь от окружающей среды.

Проведены эксперименты по измерению скорости выщелачивания ^{241}Am в дистиллированную воду при 20-25⁰С. Полученные данные свидетельствуют о высокой химической стойкости синтезированного матричного материала - менее 10⁻⁷ г/см² сут.

За последние годы достигнут существенный прогресс в развитии технологий СВС-иммобилизации: от теоретических и экспериментальных работ по разработке перспективного метода к пилотной демонстрационной технологии и оборудованию применительно к решению проблемы экологически безопасной изоляции ВАО.

Впервые в ГК Росатом на площадке ОАО ВНИИНМ создан опытный образец пилотной установки кондиционирования жидких ВАО и их отверждения в режиме СВС, предназначенный для работы в условиях горячих камер.

В настоящее время проходят испытания пилотной установки в горячей камере ГНЦ РФ ФЭИ (г. Обнинск).

Результаты испытаний позволят сделать вывод о конкурентоспособности СВС-технологии при её использовании в условиях радиохимического производства.

УДАРНЫЕ И ДЕТОНАЦИОННЫЕ ВОЛНЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А. Гордополов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, Московская обл., Россия
gordop@ism.ac.ru

Взрывные технологии основаны на физико-химических и физико-механических процессах, протекающих в веществе под действием ударных волн. Ударные волны генерируются либо при детонации конденсированного взрывчатого вещества, находящегося в контакте с исходным материалом, либо при столкновении с ним ударника, разгоняемого до высоких скоростей продуктами детонации. В обоих случаях в материале возникает скачок давления ($\sim 10^{10}$ Па), который распространяется по нему с большой скоростью ($\sim 10^3$ м с⁻¹) наряду с уплотнением и высокоскоростной деформацией ($\sim 10^6$ с⁻¹). Реакция материала из такого рода экстремальное воздействие может быть самой разнообразной в зависимости от его природы. Изменение формы заготовки (формирование изделия) может в этих условиях сопровождаться химическими, структурными и фазовыми превращениями. При этом, вследствие малой длительности процесса ($\sim 10^{-6}$ с) и тепловой инерции вещества, его нагрев, обусловленный сжатием и внутренним трением, как правило, не является физическим фактором, определяющим поведение вещества в этих условиях. Он проявляется лишь незначительно как пост-эффект. Главную же роль играет механическое активирование быстропротекающих физико-химических и механических процессов, которые, в основном, являются твердофазными.

В таких условиях даже инертные материалы демонстрируют необычные свойства. Например, металлы, оставаясь в твердом агрегатном состоянии со структурой, характерной для твердого тела, ведут себя при высокоскоростном деформировании как псевдожидкости. Это объясняется тем, что давления, генерируемые детонацией, обычно во много раз превосходят пределы текучести металлов, но недостаточны для заметного изменения их плотности. Поэтому макроскопические движения материала, вызванные градиентами давлений, в ряде случаев хорошо описываются уравнениями Эйлера для идеальной несжимаемой жидкости, а в экспериментах наблюдаются такие чисто гидродинамические явления, как волнообразование на поверхности контакта металлов, неустойчивость тангенциальных разрывов и образование вихрей, кумулятивных струй, кавитация и т.п. На микроуровне это сопровождается быстрой эволюцией структуры. Наблюдается сильная деформация зерен (текстуирование), образование большого числа дислокаций (наклеп), динамическая рекристаллизация, способная измельчить зёрненную структуру до субмикронного, а возможно

и до нано уровня, что приводит к совершенно новым физико-механическим свойствам материала.

Картина еще более усложняется, если мы имеем дело с веществами, способными к химическим и фазовым превращениям, например, с экзотермическими смесями порошков. Уплотнение вещества, сопровождающееся схлопыванием пор и интенсивным перемешиванием компонентов, трением по поверхности частиц и их деформаций, резко активизирует процессы структурной перестройки, увеличивает на несколько порядков коэффициенты диффузии и скорость химических и фазовых превращений. При этом различные процессы и отдельные их стадии требуют различного времени для своего развития, поэтому за короткие времена, характерные для взрывного нагружения, подобно тепловой инерции не все процессы успевают развиться, и вещество реагирует на нагрузку совсем иначе, чем при медленном нагружении. Так, например, в железе при медленных нагрузках пластическая деформация обычно протекает посредством скольжения атомных плоскостей, а при импульсных нагрузках наблюдается двойникование – единственная реакция материала, которая успевает проявиться за короткое время. То же самое, по-видимому, относится к химическим и фазовым превращениям.

Ко всему сказанному выше следует добавить, что сами ударно-волновые нагрузки, вызывающие перечисленные выше процессы, носят переходный (подвижный) характер, поэтому в один и тот же момент времени вещество в разных своих точках находится в разных состояниях, обусловленных тем, что волна сжатия сменяется волной разрежения, а в ряде случаев имеет место взаимодействие первичных ударных волн с отраженными.

Из сказанного видно, насколько многообразными и трудно предсказуемыми могут быть последствия ударно-волнового нагружения вещества. Однако систематические фундаментальные исследования в области физики и химии ударных волн на конкретных системах открывают поистине неисчерпаемые возможности для управления процессами структурных, химических и фазовых превращений, позволяют существенно изменить (улучшить) свойства материалов и даже создать совершенно новые материалы, обладающие уникальными свойствами. Подобно превращению графита в алмаз при ударно-волновом нагружении, многие другие, неизвестные до настоящего времени модификации веществ, могут оказаться стабильными и в нормальных условиях.

Результаты таких фундаментальных исследований и составляют научные основы взрывных технологий.

NANOSIZE METAL PARTICLES FOR SOLID AND HYBRID ROCKET PROPULSION

L.T. De Luca*¹, B.M. Kosowski²

¹Politecnico di Milano, SPLab, Campus Bovisa, Milan, 20156, Italy

²MACH I, Inc., King of Prussia, PA, 19406, USA.

*deluca@aero.polimi.it

Both solid rocket motors (considered as mature propulsive technology) and hybrid rocket engines (an old propulsive technology but today essentially still unexploited and of current interest for a range of space exploration missions) can gain a lot by adding metal ingredients to their basic propellant formulations. The positive effects in using metals (such as Al, Fe, B, etc.) generally involve a marked increase of released thermochemical enthalpy, propellant density, and combustion instability mitigation. As a matter of fact, the subsequent increases of theoretical performance in terms of gravimetric and volumetric specific impulses are well known. Unfortunately, the related negative effects due in particular to two-phase flow and slag formation are also well known, with the subsequent deleterious decrease of the specific impulse efficiency. A possible way to overcome the difficulties in using metallized formulations for rocket propulsion - while still keeping their outstanding advantages - is to replace, totally or partially, the commonly used micrometric size metals with the corresponding nanometric size elements. This alleviates the problem of specific impulse losses but in turn entails new practical difficulties in terms of powder cohesion, active metal content, optimum coating, safety of handling and storage. In addition, the prevailing flame structure of the loaded solid propellants or fuels can markedly be affected; this requires a proper extension of fundamental combustion studies under a variety of operating conditions.

This paper will discuss theoretical and practical techniques to master the use of nanosize metal particles in rocket propulsion for both solid propellants and solid fuels. Experimental results collected over the years by a number of international investigators will critically be reviewed. The specific ballistic and mechanical results obtained by SPLab of Politecnico di Milano in testing a wide range of Russian nanosize metals under steady and transient operating conditions will be illustrated. In conclusion, a systematic effort is made to point out the most promising ways to fully exploit the great potential of energetic nanotechnology.

MACROKINETIC FEATURES OF HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN MECHANICALLY ACTIVATED 3Ti + Al POWDER MIXTURES

V. Yu. Filimonov^{*1}, M.A. Korchagin², D.V. Dudina², I.V. Mandrov¹

¹Altay State Technical University, ul. Lenina 46, Barnaul, 656038 Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, ul. Kutateladze18, Novosibirsk, 6300128 Russia

*vyfilimonov@rambler.ru

At present, combustion of mechanically activated powder mixtures is one of the rapidly developing areas in the theory and practice of high-temperature synthesis. Due to an extremely small scale of heterogeneity, macrokinetic features of phase formation in mechanically activated powder mixtures are different from those observed in conventional non-activated powder mixtures. In order to obtain solid state products of required composition and properties, reaction modes, mechanisms and macrokinetic constants of synthesis should be studied.

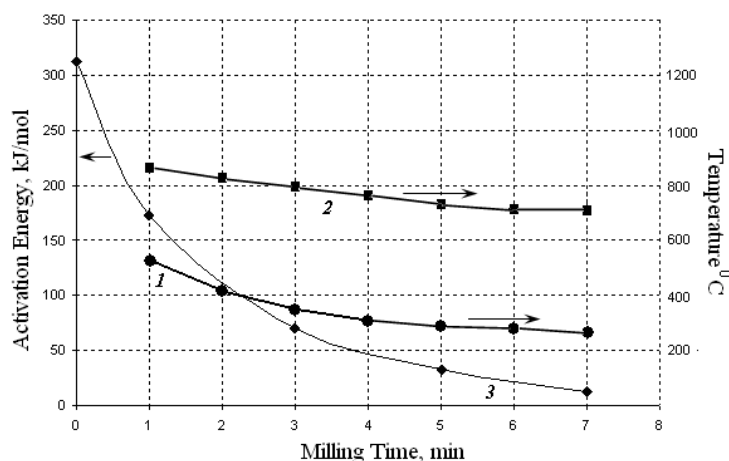


Fig. 1. Ignition temperature (1), maximum temperature (2) and effective activation energy of the synthesis (3) vs. time of preliminary mechanical activation.

In the present work, peculiarities of high-temperature synthesis in a thermal explosion mode have been studied in 3Ti + Al mixtures activated for different time durations. Mechanical activation was conducted in a water-cooled planetary ball mill AGO-2 mill with 2 steel vials. The volume of the milling vial was 160 cm³. The ball diameter was 8 mm, the mass of the balls was 200 g, the mass of the powder was 10 g. The centrifugal acceleration of balls was 400 m·s⁻². Techniques described in [1] were used to carry out the thermal explosion experiments and obtain macrokinetic parameters.

The analysis of the process thermograms showed that the ignition temperature and the maximum synthesis temperature decreased with the time of mechanical activation (Fig. 1).

From the plot of the thermograms in Arrhenius coordinates, it was determined that the effective activation energy monotonically decreased from $313 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for a non-activated powder mixture to $10\text{--}15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for a mixture milled for 7 min.

XRD analysis showed that the main product of the synthesis is the Ti_3Al intermetallic in all samples studied; however, a single-phase product was obtained exclusively in the mixture milled for 7 min. Similar results have been previously observed in [1, 2] for the Ni-Al system. These studies allowed us to suggest that with the time of mechanical activation, the phase formation mechanisms changed continuously, the interaction mode experiencing a transition from a diffusional to kinetic one.

REFERENCES

- [1] V.Yu. Filimonov, M.A. Korchagin, E.V. Smirnov, et al., *Intermetallics*, 19, (2011) 833–840.
- [2] J.E. White, R.V. Reeves, S.F. Son, and A.S. Mukasyan. *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 13541–13547.

THERMAL EXPLOSION IN CONDENSED HETEROGENEOUS SYSTEMS WITH FORMATION OF INTERMEDIATE PHASE

V.Yu. Filimonov^{*1}, K.B. Koshelev²

¹Altay State Technical University, ul. Lenina 46, Barnaul, 656038 Russia

²Institute of Water and Environmental Problems SB RAS, ul. Molodezhnaya 1, Barnaul, 656038 Russia

*vyfilimonov@rambler.ru

Modern modeling methods of phase formation in heterogeneous binary systems are based on the theory of heterogeneous kinetics of phase formation and growth during diffusion, dissolution and re-crystallization [1]. The effect of the boundary kinetics on the macroscopic characteristics of combustion waves is presented in [2] from the viewpoint of stationary propagation mode. However, from the point of non-stationary theory of thermal explosion, the influence of the boundary kinetics on the macrokinetic features of the reactions is much less studied.

In the present work, we model the dynamics of the self-heating process in heterogeneous binary mixtures considering the kinetics of intermediate phase crystallization, limited solubility of the diffusing component and a finite size of the effective reaction cell.

The modes of occurring thermal explosion as well as the modes of its degeneration are studied depending on the ratio of the activation energy for crystallization and diffusion σ , the ratio of the characteristic times for diffusion and crystallization ω and boundary concentrations corresponding to the phase homogeneity range of the crystallizing phase c_1, c_2 (Fig.1):

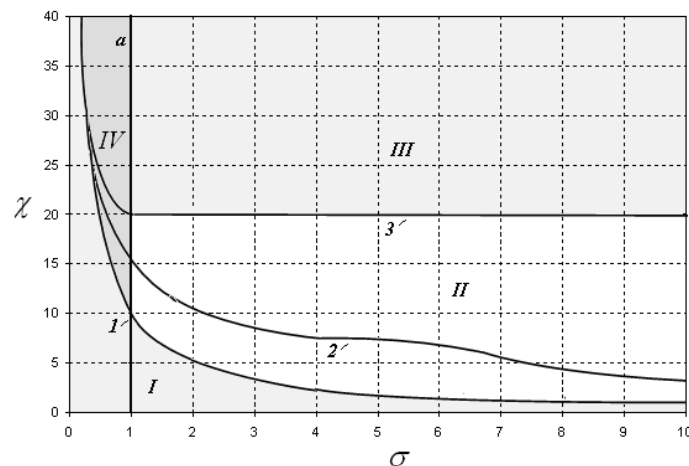


Fig. 1. The degeneration boundaries of thermal explosion for $c_1 = 0,6, c_2 = 0,7$: 1- $\omega = 1$; 2- $\omega = 5$; 3 - $\omega = 10$. χ is the heat release of reaction (in a dimensionless form).

The diagram in Fig.1 has 4 characteristic areas: I – degenerate kinetic mode, III – non-degenerate diffusional mode, II – transient mode, IV – non-degenerate kinetic mode.

It was found that the occurrence of the reaction in the kinetic mode was typical for systems with low contents of the diffusing components in a reaction cell. A reduction in the activation energy led to degeneration of thermal explosion upon transition through an area of the non-degenerate kinetic mode. A developed analytical model of the kinetic mode of phase formation allowed finding an interrelation between a shift of the temperature corresponding to the inflection point in the thermograms and a change in the activation energy of intermediate product crystallization. The existence of the limiting inflection points was proven.

These results are of interest for analysis of experimental thermograms of systems of varied reactivity (for example, preliminary mechanically activated to a varied degree). It was found that the critical conditions of ignition depended on parameters ω , σ and the content of the diffusing component in a reaction cell, the classical ignition conditions presenting limiting cases corresponding to high or low values of the mentioned parameters.

REFERENCES

- [1] B.Ya. Lubov, Kinetic Theory of Phase Transformations. Metallurgiya, Moscow, 1969.
- [2] V.K.Smolyakov, E.A.Nekrasov, Yu.M. Maksimov, Combust. Explos. Shock Waves, 18 (1982) 312–315.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ АНАЛОГИ ТРАДИЦИОННОЙ ДЕТОНАЦИИ

В. Фортов^{1*}, В. Ефремов¹, Е. Дианов², И. Буфетов², А. Фролов², Е. Красноперов³,
Г. Дорофеев³, Ю. Куроедов³, А. Еремин¹, А. Емельянов¹, Х. Яндлер,⁴ Х.Г. Вагнер⁴

¹ОИВТ РАН, , Ижорская 13, кор.2, 125412 Москва

²НЦ Волоконной оптики РАН, 119991 Москва

³РНЦ "Курчатовский институт", 123182 Москва

⁴Институт Физической химии, Геттингенский университет, D-37077 Германия

fortov@ficp.ac.ru

Повреждение сердцевины оптических световодов, индуцированное лазерным излучением, является лимитирующим фактором для транспортировки лазерного излучения с высокой плотностью энергии. При распространении фронта зоны разрушений оптических световодов в зависимости от переносимой плотности энергии четко различаются два режима: горение и детонация. Быстрым и самым разрушительным режимом является индуцируемый лазером детонационно-подобный режим [1]. При этом волна разрушения распространяется по сердцевине оптического кварцевого световода навстречу лазерному излучению со скоростью ~ 3 km/s. Такие режимы были обнаружены для всех исследуемых диаметров сердцевины оптических световодов в интервале ~ 1.5 – 10 μm . Впервые зарегистрированы фронт зоны плазма и волны разрушения в световоде при интенсивности лазерного луча до ~ 40 W/ μm^2 со временем экспозиции камеры 2ns. Распространение фронта зоны плазмы твердотельной плотности осуществляется вместе с движением зоны трещин в исследованном диапазоне плотностей энергий в световоде. Измерения температур проводились как в точках "пуск-остановка" так и в процессе распространения. Измеренная яркостная температура излучения для точек "пуск-остановка" была ~ 11 кК, а для детонационно-подобного режима температура составляла ~ 9.4 кК. Максимальное давление в сердцевине световода находится в интервале 50–100 kbar.

Сверхпроводимость все больше используется в мощных энергетических системах. Но, сверхпроводящие электрические линии могут демонстрировать быстрое распространение нормальной (резистивной) фазы при определенных условиях. Эти условия (электрический ток, внешнее магнитное поле) и скорости распространения были исследованы для отдельных сверхпроводящих проволок из Nb–Ti и Nb–Zr [2].

В работе [3] сообщается о первом экспериментальном наблюдении влияния конденсации перенасыщенного углеродного пара, образующегося за отраженными ударными волнами, на процесс распространения ударной волны и формирования детонационной волны

конденсации. Сильно перенасыщенные пары углерода были получены при термическом разложении нестабильного субоксида углерода $C_3O_2 \rightarrow C + 2CO$ за ударной волной в смесях, содержащих 10–30% C_3O_2 в аргоне. Эта реакция сопровождалась быстрым ростом конденсированных частиц углерода с высоким выделением тепла. Эксперименты показали значительный рост температуры и давления в узкой зоне за фронтом волны, приводящий к усилению ударной волны и ее переходу к детонационно-подобному режиму. Анализ кинетики выделения тепла в данных условиях и расчеты в рамках одномерной теории детонации показали, что в смеси 10% C_3O_2 +Ar недостаточное выделение тепла приводит к режиму “пересжатой детонации”. В смеси 20% C_3O_2 +Ar было достигнуто очень хорошее совпадение измеренных значений давления и скорости волны с расчетными параметрами Чэпмена-Жуге. А в более богатой смеси 30% C_3O_2 +Ar избыточное выделение тепла приводило к замедлению скорости конденсации, и наблюдался режим “недожатой детонации”.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E.M. Dianov, V.E. Fortov, I.A. Bufetov, V.P. Efremov, A.A. Frolov, M.Y. Schelev. and V.I. Lozovoi, Detonation-like mode of the destruction of optical fibers under intense laser radiation, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, 83 (2), (2006) 75–78.
- [2] Yu.D. Kuroedov, G.L. Dorofeev, V.L. Gershenkroy, M.G. Kremlev, V.E. Fortov, The observation of sonic range velocities of normal zone propagation in high current density superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 310 (1–4), (1998) 400–402.
- [3] A. Emelianov, A. Eremin, V. Fortov, H. Jander, A. Makevich, H. Wagner. Detonation wave driven by condensation of supersaturated vapor, *Phys. Rev. E*, 79 (3), (2009) 035303.

УПРАВЛЯЕМАЯ ГАЗОВАЯ ДЕТОНАЦИЯ

С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова (ИХФ РАН), Москва, Россия
smfrol@chph.ras.ru

В существующих силовых установках и горелочных устройствах химическая энергия горючего преобразуется в тепло и механическую работу за счет медленного горения – дефлаграции. Кроме дефлаграции известен и другой режим горения – детонация. При детонации химическая реакция окисления горючего протекает в режиме самовоспламенения при высоком давлении за сильной ударной волной. Если при дефлаграции воздушных смесей углеводородных горючих мощность тепловыделения с единицы площади поверхности фронта реакции составляет ~ 1 МВт/м², то мощность тепловыделения в детонационном фронте приблизительно на 4 порядка выше: ~ 10000 МВт/м². Кроме того, в отличие от продуктов медленного горения продукты детонации обладают огромной кинетической энергией: скорость продуктов детонации в ~ 20 – 25 раз выше скорости продуктов медленного горения. Если, например, вместо существующих камер сгорания (КС) с непрерывным горением использовать КС с непрерывно вращающейся детонацией или импульсно-детонационные КС с периодическим заполнением камеры горючей смесью и сгоранием смеси в бегущей детонационной волне (ДВ), то такие КС могли бы дать большие выгоды при использовании в энергетике благодаря энерговыделению с повышением давления и совмещению комбинированного ударно-волнового (механического) и теплового воздействий на объекты, обдуваемые продуктами детонации.

В работе рассмотрены проблемы организации циклического рабочего процесса в камере сгорания с вращающейся детонацией (КСВД) и в импульсно-детонационном горелочном устройстве (ИДГУ).

При обсуждении концепции КСВД основное внимание уделено проблемам, возникающим при проектировании КСВД в компоновке с устройствами, изолирующими КСВД от компрессора и турбины в газотурбинной энергетической установке, а также к проблемам теплового состояния стенок камеры. Анализ проведен на примере расчета рабочего процесса в кольцевой КСВД с внутренней и внешней стенками диаметром 260 и 306 мм, с осевой подачей стехиометрической водородно-воздушной смеси через кольцевые зазоры в днище

камеры (относительная площадь 0.61) и с одной ДВ, вращающейся над днищем с частотой около 126000 оборотов в минуту. Оказалось, что в отсутствие изолирующих устройств уровень пульсаций статического давления на входе и выходе КСВД недопустимо велик: 40–45% и 30–35% соответственно по отношению к давлению за компрессором (10–25 атм). Следовательно, чтобы исключить нежелательные механические нагрузки на элементы компрессора и турбины, необходимо принимать специальные меры по ослаблению таких пульсаций. Расчеты местных и осредненных тепловых потоков в стенке КСВД показали, что местные тепловые потоки в окрестности днища достигали очень высоких значений на уровне 16 МВт/м^2 , а осредненные тепловые потоки были на уровне $2.5\text{--}3.5 \text{ МВт/м}^2$.

При обсуждении концепции ИДГУ основное внимание уделено проблеме циклического инициирования ДВ через управляемый переход горения в детонацию (ПГД) на кратчайших расстояниях при минимальной энергии зажигания. Теоретически и экспериментально доказано, что решение этой проблемы следует искать в тщательном подборе формы и расстановки препятствий, обеспечивающих оптимальное согласование темпов ускорения пламени и усиления ударной волны. Экспериментально продемонстрирована возможность управляемого циклического ПГД в смеси природного газа с воздухом в трубе диаметром 94 мм с открытым концом на длине около 2.5–3.0 м при отдельной непрерывной подаче компонентов смеси и энергии зажигания на уровне 1 Дж. На основе экспериментальных исследований разработан, изготовлен и испытан экспериментальный образец ИДГУ – прообраз промышленных горелочных устройств нового поколения, совмещающих комбинированное воздействие на объекты, обдуваемые продуктами горения: ударно-волновое (механическое) и тепловое.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR SPECIAL ALLOYS OF RARE METALS, ESPECIALLY TUNGSTEN

N.Yu. Golovchenko^{*1}, S.Kh. Aknazarov², O.S. Bayrakova², G.I. Ksandopulo²

¹ Al-Farabi National University, Al-Farabi st. 71, Almaty, Kazakhstan

² Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr st. 172, Almaty, Kazakhstan

* teya86@mail.ru

Because of the low prevalence of minerals of tungsten and tungsten-containing raw material scarcity problem of waste production and waste of resources for production of tungsten ferrotungsten relevant. In our paper we consider the possibility of obtaining ferrotungsten from waste products of the following composition (XRD, wt %): W 20.39, Cu 0.19, Co 2.64, Fe 1.68, Ti 1.05, Ca 0.45, K 0.038, Si 26.34, S 0.065, Al 1.44, and Mg 0.24. To determine the conditions of possibility of this raw material ferrotungsten conducted thermodynamic calculations. When calculating the heat balance of the process system based on the composition of raw materials, it was found that the amount of heat generated as a result of reduction reactions ($Q = 1258.4$ kJ), not enough to reach the temperature at which melting would occur all the components of the charge. In carrying out the process of recovery aluminothermic mixture, melt due to lack of temperature is not formed, we got the spectrum. To increase the energy, as an additional source of heat we used a mixture of potassium nitrate and aluminum. When you add in the estimated number of nitrate charge temperature will rise to 2086 K (1813°C), which is sufficient to melt the oxides contained in the mixture. The source of the tungsten component in obtaining ferrotungsten we used production waste and wasted electric lamps with tungsten–molybdenum filaments. Separation of tungsten from molybdenum occurs in dilute nitric acid. The main source of heat for getting ferrotungsten is a mixture of iron oxide and aluminum nitrate. With the passage of the reaction is not full penetration of the metal. To raise the temperature of the process, the charge was introduced the necessary amount of nitrate and aluminum mixture [1]. The experiments were conducted under laboratory conditions. Using the estimates, we prepared blends of various raw materials. Samples of ferrotungsten: wolframite (XRD, wt %): W 70.58, Cu 0.56, Ni 0.49, Fe 16.71, Mn 28.6, Al 5.8, S 0.07; output of the alloy 89–90%; from raw materials with low tungsten content (wy %): W 33.3–35.1, Cu 0.39–0.62, Co 7.7–8.12, Fe 25.56, Ni 0.56, Mn 0.31, Cr 0.21, Ti 3.08, Al 1.9–2.21, Si 25–26; output of the alloy 70–73%; tungsten scrap (%): W 1.02, Fe 27.1, Al 1.04, Si 0.4; yield of the alloy 92–95%.

REFERENCES

- [1] Khimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv (Chemical Engineering of Inorganic Compounds), ed. by G. Akhmetov, Moscow, Vysshaya shkola, vol. II, 2002.

THERMAL EXPLOSION FOR MATERIALS SYNTHESIS AND NET-SHAPE PROCESSING

I. Gotman*, E.Y. Gutmanas

Technion — Israel Institute of Technology, Haifa, 32000, Israel

* gotman@tx.technion.ac.il

Over the past decade, a gradual 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 can yield near-fully dense products if the combined action of the externally applied pressure and combustion temperature is sufficient for efficient material flow. Reactive Forging (RF) SHS/TE-based method has been developed: in RF, a self-sustained reaction is ignited in a reagent blend by rapid heat transfer from preheated press rams, and a moderate uni-axial pressure is applied while a sufficient amount of liquid or very soft phase is present in the combustion product. Combined with the developed Short Distance Infiltration (SDI) approach, RF provides conditions for fabrication of interpenetrating phase *in situ* composites with binary (Al_2O_3 , TiB_2 , TiC) or ternary (MgAl_2O_4 , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC) ceramic matrices, as well as intermetallic-ceramic and metal-ceramic composites (MgB_2 -Mg, Mg_2Si -Mg, $\text{Ti/Nb-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiNi-Al}_2\text{O}_3$). Compared to the traditional melt infiltration, SDI has the advantage of the considerably shorter infiltration distances (micrometers vs. millimeters or centimeters). SDI is based on the presence of finely-dispersed low-melting phases in the reagent blend. Rapid heating above the melting point of these phases followed by pressure application results in the squeezing of the molten phase into the pores—a process that promotes SHS reactions, assists in consolidation and finally results in a dense product with fine homogeneous microstructure.

The RF-SDI approach has also been successful in fabrication of ceramic matrix/diamond grinding wheels, parts from machinable ternary ceramics, light armor tiles, and PVD targets. RF approach can be applied to the production of 3D porous structures by diluting the exothermic blend with non-reacting spacers that can be easily removed after SHS processing.

Simultaneous synthesis and consolidation of reaction products employing pressure assisted thermal explosion is a "green", cost effective and thus promising fabrication route of near-net-shape structural parts.

PLASMOCHEMICAL PRODUCTION OF SILICON FROM QUARTZ

Yu.M. Grishin¹, N.P. Kozlov¹, A.S. Skryabin*¹, A.E. Sytshev²

¹Bauman State Technical University (BSTU), Moscow, Russia

²Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (ISMAN), Chernogolovka, Moscow, Russia
terra107@yandex.ru

We developed a new plasmochemical method for fabrication of silicon from silicon oxide. [1]. Suggested plasma method is realized in three phases. Evaporation and dissociation of SiO₂ (quartz) particles (and hydrogen) occur in a flow of high-temperature argon plasma maintained by a plasma generator. Upon cooling down, a complex of non-equilibrium reactions between oxygen, hydrogen, and SiO₂ yields gaseous silicon followed by its condensation.

The efficiency of silica evaporation was studied for plasma generators with different output power and the size of completely evaporating silica grains was determined. The studies on non-equilibrium chemical kinetics in the system Ar–H–Si–O afforded to optimize process conditions: flow rates, the dimensions of plasmochemical reactor, and admissible temperature range.

Under optimized conditions, the expected yield of silicon can attain a value of about 90% (≈3 kW plasma generator). According to XRD and SEM data, the products (see Fig. 1) contained polycrystalline silicon (1), fused (2) and non-melted quartz (3). In these experiments, the yield of silicon was about 60%, at its purity of 99.8–99.9%. Such silicon purity is largely due to the erosion of electrodes. The yield of product was found to depend on the size of SiO₂ particles and hydrogen flow rate. The production cost of silicon prepared by our method was estimated to be lower by a factor of 2–3 compared to conventional processes.

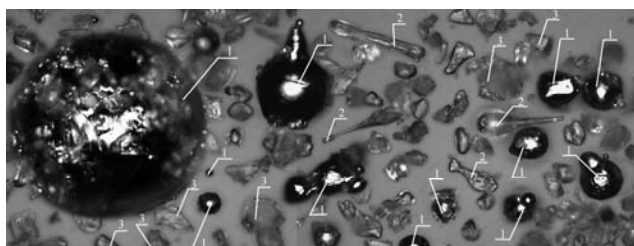


Fig. 1. The product prepared by suggested plasmochemical method: 1, polycrystalline silicon; 2, fused silica; and 3, non-melted quartz.

Further work on this line of research is in progress.

REFERENCES

[1] L.A. Borisov, N.P. Kozlov, A.Yu. Kulagin, N.M. Serykh, A.S. Skryabin, *Gornyi Zh.*, 12, (1998) 74–79.

PHASE COMPETITION IN SOLID STATE REACTIONS: SHS CASE VERSUS ISOTHERMAL CASE

A.M. Gusak*, T.V. Zaporozhets

Cherkasy National University, 81 blvd. Shevchenko, Cherkasy, 18017 Ukraine

* amgusak@ukr.net

Phase spectrum of reaction zone in diffusive interactions of two solid reagents corresponds to equilibrium phase diagram (when layers of all stable intermediate phases simultaneously grow in diffusion zone) only for sufficiently long annealing of massive diffusion couple. In all practical cases of solid state reactions (SSRs) in thin films, multilayers, powder mixtures, nanotubes etc, the reaction products use to appear one by one, competing with each other, they may correspond to metastable (crystalline, quasicrystalline or amorphous) phases. We will concentrate on the suppression/growth criteria in phase competition under isothermic conditions and during SHS in multilayers.

Phase competition under isothermic conditions is usually described in the frame of four alternative approaches [1]: (1) diffusion-controlled simultaneous phase growth; (2) diffusive interaction combined with interface-controlled fluxes through the phase layers; (3) diffusive suppression of the critical nuclei; (4) thermodynamic suppression of nucleation by the sharp concentration gradients. Recently we suggested development of approach (3), based on the concept of Flux Driven Nucleation (FDN) [2]. It takes into account an additional drift in the size space of the phase nuclei, generated by the divergence of atomic fluxes in usual space in the nucleation region. This leads, among other consequences, to effective nucleation barrier depending on this very flux divergence and therefore depending on the widths of neighboring phase layers. For example, nucleation of phase 2 appears to be impossible (effective nucleation barrier infinite) while the width of fast growing phase 1 layer is small enough:

$$\Delta x_1 < \frac{\bar{D}_1^* \Delta g_{A+B \rightarrow 1}}{\bar{D}_2^* (\Delta g_{1+B \rightarrow 2})^2} \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^{1/3} \frac{(1-c_2)(c_2-c_1) 8\tilde{\gamma} s_0 \left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma_i} \right)^{2/3}}{3(1-c_1)^2 c_2}$$

where \bar{D}_1^*, \bar{D}_2^* are the average tracer diffusivities in the phases 1 and 2, $\Delta g_{A+B \rightarrow 1}, \Delta g_{1+B \rightarrow 2}$ are the driving forces of reactions, Ω atomic volume, s_0 area per atom of interface, $\tilde{\gamma}, \gamma_i, \Delta\gamma$ are the

combinations of surface tensions of interphase interfaces, c_2, c_1 are the stoichiometric atomic fractions of B-component in phases 1, 2.

We analyzed the application of all 4 approaches plus new FDN-approach to SHS. Namely,

- (1) we compare simultaneous growth of two compounds in SHS reaction with one by one growth
- (2) we analyze SHS with single phase and two phase growth controlled by interface barrier
- (3) we consider nucleation attempts of second phase at the interface of already growing phase and one of initial components in SHS conditions. Naturally, in two last cases we should take into account that if suppression time is larger than the time of reaction front propagation, then one should forget about suppressed phase

One should also take into account that some phases may be formed without nucleation at all, as claimed very recently for the Ni–Al exothermic reaction studied by molecular dynamic simulation [3].

Possibilities of non-equilibrium phase formation in SHS are modeled and discussed as well. Namely, system Ni–Zr is well-known since the 80s when the amorphous phase formation was detected prior to formation of stable crystalline phase (if Ni was fine-grained). Recently analogous behavior was found in SHS reaction between Ni and Zr [4].

All above mentioned possibilities are analyzed as well in the frame of semi-empiric rule of maximal release rate of the Gibbs free energy.

REFERENCES

- [1] A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, Yu.O. Lyashenko, S.V. Kornienko, M.O. Pasichnyy, A.S. Shirinyan, Diffusion-Controlled Solid State Reactions, in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems, Wiley-VCH, Berlin, 2010, p. 476.
- [2] A.M. Gusak, F. Hodaj, G. Schmitz, Philos. Mag. Lett., DOI: 10.1080/09500839.2011.600257
- [3] F. Baras, O. Politano, Phys. Rev. B, 84, (2011) 024113.
- [4] S.C. Barron, R. Knepper, N. Walker, and T.P. Weihs, J. Appl. Phys., 109, (2011) 013519.

THERMAL EXPLOSIONS REVISITED

A.N. Hayhurst

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge, CB2 3RA, England
anh1000@cam.ac.uk

This paper aims to review our present understanding of thermal explosions, particularly in reacting gases, bearing in mind early, pioneering, Russian work and especially that of Merzhanov and his co-workers. More recent computations have included the effects of natural convection [1] on thermal explosion in a closed, spherical vessel. In addition, the consumption of reactant in the very simple chemical scheme $A \rightarrow B$ has been included. This has enabled a more general scaling analysis to be formulated [2]. Whether or not the exothermic chemical reaction $A \rightarrow B$ in a fluid leads to an explosion depends on the following four time-scales: (τ_H) for the chemical reaction to heat up the reacting mixture, (τ_{diff}) for heat conduction (*i.e.* diffusion) out of the reactor, (τ_{conv}) for natural convection in the fluid and (τ_{reac}) for chemical reaction. Figure 1 illustrates this:

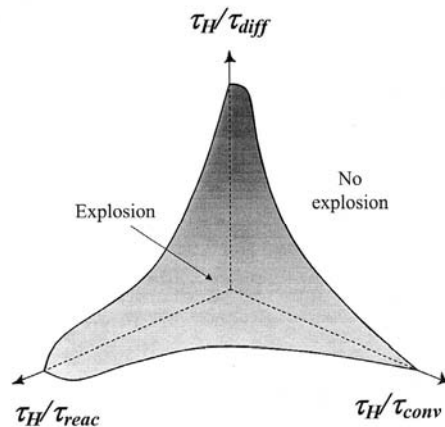


Fig. 1. Sketch of the regime diagram for the exothermic reaction $A \rightarrow B$ occurring inside a spherical reactor without mechanical stirring. Between the grey surface and the origin, the system explodes; at the other side of the grey surface no explosion ever occurs. From Liu *et al.* [2].

Thus an explosion is only possible if the working point characterising the system is located between the grey surface in Fig. 1 and the origin. Points along the vertical axis of Fig. 1 represent negligible depletion of reactant without natural convection, *i.e.* the systems considered by Frank-Kamenetskii

[3]. Likewise, points along the horizontal (τ_H/τ_{conv}) axis are for rapidly mixed systems without significant loss of reactant, as examined by Semenov [4].

Numerical simulations and their results are discussed for non-turbulent, natural convection occurring; computations to define the grey surface in Fig. 1 are described. Also, the possibility of formulating a simple criterion for an explosion to occur is considered. In fact, for an explosion, it looks as if the maximum rise in temperature in the vessel has to be at least five times the scale (RT_0^2/E) for an increase in temperature, where R is the gas constant, T_0 is the initial temperature and E is the activation energy of the chemical reaction $A \rightarrow B$. Of course, wherever possible, comparisons of modelling with experiments are made.

REFERENCES

- [1] T-Y. Liu, A.N. Campbell, S.S.S. Cardoso, A.N. Hayhurst, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5521–5530.
- [2] T-Y. Liu, A.N. Campbell, A.N. Hayhurst, S.S.S. Cardoso, *Combust. Flame*, 157 (2010) 230–239.
- [3] D.A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (translated by J.P. Appleton), Plenum Press, New York, 1969.
- [4] N.N. Semenov, *Z. Phys.*, 48 (1928) 571–582.

THREE-DIMENSIONAL MODES OF UNSTEADY COMBUSTION

T.P. Ivleva*, A.G. Merzhanov

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia
tanja@ism.ac.ru

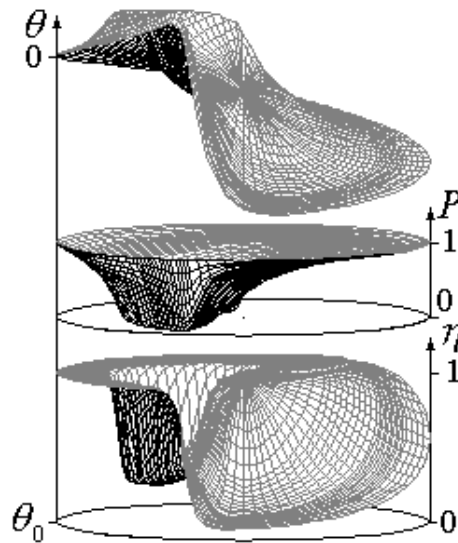
The nonlinear dynamics of excitable media is one of most interesting and fast-developing lines of research in modern science. Nonlinear dynamics manifests itself in spinning detonation, periodic chemical reactions, frontal polymerization and spinning combustion. In these cases, a zone of vigorous chemical reaction propagates along a screw trajectory. We consider the propagation of an unsteady 3D combustion front during self-propagating high-temperature synthesis [1], a well-known method for production of advanced materials. We analyze the systems of equations, describing the propagation of self-sustained wave through a cylindrical sample of combustion mixture: once initiated at the top of a cylindrical sample, the combustion wave propagates downward over the entire sample. Using numerical simulation, we determine the inner structure of the unsteady waves as well as describe different modes of their propagation for three various problems. The spinning waves arise owing to the fact that the planar reaction front becomes unstable with respect to spatial perturbations. The common property of these three cases is obtaining of condensed products during chemical reaction.

Solid-flame combustion. Our data on solid-flame combustion show the possibility of the following combustion modes: (i) one-spot combustion and (ii) two-spot combustion (steady and unsteady with pulsation of temperature alongside the sample axis), (iii) three-spot combustion (symmetric and asymmetric), and (iv) multi-spot combustion. We also determined the range of stability for these combustion modes and demonstrated the non-uniqueness of solution (several modes are possible for the same set of system parameters) [2, 3].

Solid-flame combustion in thermally and chemically heterogeneous media. We considered the simplest type of thermally and chemically heterogeneous media, namely, a cylindrical sample of a solid-flame combustion reactant mixture along the axis of which an inert cylindrical rod whose thermophysical parameters differ from those of the mixture is inserted. We note that the thermal and chemical heterogeneity of a system may both accelerate and decelerate the solid-flame propagation because of the action of all components of heat transfer. High-velocity modes of propagation of steady waves at relatively low temperatures in the front are observed. Another effect is the fact that,

after introduction of an inert rod into a sample, 3D spinning waves can arise in the region where plane waves are steady and, vice versa, steady waves can arise in the region where plane waves are unsteady [4].

Filtration combustion in gas-solid systems. Filtration combustion is the propagation of an exothermic transformation wave through a porous medium while an oxidant is filtering to the zone where a solid reactant interacts with a gaseous reactant. We show that specific features of spinning waves in filtration combustion are the following: (i) the hot spot and its tail are drifted by the filtering gas flow inward the sample, (ii) the characteristics of spinning waves can change non-monotonically with a monotonic change in the pressure of surrounding gas, (iii) an increase in the gas flow through the sample surface can lead to the fact that the high-temperature tail following the hot spot cuts short and the maximum of temperature is shifted to its end, (iv) a further increase of pressure causes a decrease in the length of the high-temperature zone and the spinning waves become similar to spinning waves of gasless combustion [5].



The distribution of dimensionless temperature θ , pressure P , and conversion degree η in figure is given for the same moment of time in the cross section bearing a point with θ_{\max} . This cross section is front-bound and moves downward as the sample burns out. The distribution of θ is non-uniform: it exhibits a high-temperature area (hot spot) where $\theta > 0$. The spot moves counterclockwise. In this case, θ is sufficiently high just ahead of the hot spot where the mixture remains virtually unreacted. Here the heat flux from the hot spot becomes sufficient for ignition, so

that the hot spot gradually shifts into this zone. This can be explained by the ignition of unreacted but already warmed-up reagents, giving rise to counterclockwise rotation of the hot spot.

Since this cross section also moves downward, we obtain a resultant motion alongside the screw trajectory.

The experimentally observed unsteady 3D waves can be modeled only in terms of 3D problem. We managed to obtain the data that not only explain existing experimental observations but also predict some still unknown modes of spinning wave propagation.

REFERENCES

- [1] A.G. Merzhanov, A.K. Filonenko, I.P. Borovinskaya, Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sec., 208, (1973) 122–125.
- [2] T.P. Ivleva, A.G. Merzhanov, Dokl. Phys., 45 (4), (2000) 136–141.
- [3] T.P. Ivleva, A.G. Merzhanov, Chaos, 13 (1), (2003) 80–86.
- [4] T. P. Ivleva, A. G. Merzhanov, Comb. Explos. Shock Waves, 43 (6), (2007) 636–644.
- [5] T.P. Ivleva, A. G. Merzhanov, Comb. Explos. Shock Waves, 45 (5), (2009) 534–542.

СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ НЕПОРОШКОВЫХ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2

П.В. Истомин*, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс

Институт химии, Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167982 Россия

*istomin-pv@chemi.komisc.ru

Керамические композиты на основе Ti_3SiC_2 два последних десятилетия привлекают внимание специалистов как перспективные материалы, обладающие уникальным сочетанием характеристик: высокой трещиностойкостью, нечувствительностью к термоудару, а также хорошей механической обрабатываемостью. Однако, несмотря на очевидный инновационный потенциал, промышленное освоение их производства сдерживается высокой стоимостью и технической сложностью известных методов получения (горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания, химического осаждения из газовой фазы и т. п.).

Эффективным подходом к решению данной проблемы может стать применение технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Изучение механизма фазообразования в системах, содержащих реакционную пару $Ti-SiC$, показало, что при определенных условиях взаимодействие титана и карбида кремния протекает в режиме СВС с образованием Ti_3SiC_2 . Как правило, использование титана в качестве реагента приводит к высокой пористости синтезируемого материала. Причиной порообразования является высокая смачиваемость зёрен SiC титан-кремниевыми расплавами, которые распределяются по поверхности SiC , оставляя поры на месте исходных частиц титана.

Замена дисперсного титана на фольгу может существенно изменить характер порообразования и в сочетании с приложением механической нагрузки позволит добиться высокой степени уплотнения материала.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по получению керамики $Ti_3SiC_2-TiSi_2-SiC$ путём силового СВС-компактирования слоевых реакционных композиций $Ti-SiC$, представляющих собой многослойные пакеты регулярно уложенных листов титановой фольги и высоконаполненных полимерных плёнок, содержащих дисперсные частицы карбида кремния. В некоторых случаях, в состав наполнителя вводились частицы

активированного угля в количестве до 5 мас. % для регулирования фазового состава конечных продуктов. Инициирование СВС в изучаемой системе происходит при температуре 1330°C, соответствующей эвтектике бинарной системы Ti–Si. В результате вакуумной термообработки слоевых композиций при 1350°C в течение 15 мин под механической нагрузкой до 3.5 МПа, приложенной в направлении перпендикулярном плоскости слоёв, получены керамические композиты с матрицей Ti_3SiC_2 – $TiSi_2$, армированной частицами SiC. Кажущаяся плотность полученных материалов достигает 90% от теоретического значения. Преимущества предложенного метода выражаются в высокой технологичности производства при низком уровне энергетических и временных затрат. Техническое обеспечение предлагаемого способа не требует использования специальных пресс-форм для проведения СВС-компактирования, что существенно расширяет возможности производства крупногабаритных изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00529-а).

REACTIVE DIFFUSION IN MULTIPHASE BINARY SYSTEMS: THEORY AND EXPERIMENT

S.L. Kharatyan

¹Laboratory of Kinetics of SHS processes, Institute of Chemical Physics NAS RA, Yerevan, AM-0014, Armenia

²Department of Inorganic Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, AM-0025, Armenia
suren@ichph.sci.am

For over the past 30 years in the Laboratory of Kinetics of Self-propagating High-temperature Synthesis of the Institute of Chemical Physics NAS RA systematic investigations have been carrying out in the field of kinetics of solid state reactions under unique conditions of high-temperature rapid transformations, that is in a totally new and extremal temperature-temporal interval. In our investigations attention was mainly focused on metal/non-metal binary systems, which are of permanent interest as convenient model systems for studying transformations under the governed isothermal or non-isothermal conditions.

One of the most important mechanisms of chemical reactions proceeding with participation of solids is reactive diffusion (RD). The diffusion saturation of metals most frequently leads to formation not a single chemical compound but several ones, so the diffusion zone is found to be multilayer. The kinetics of the total process in this case is associated with growth rates of all individual phases.

By now a great number of data indicates that the quantity and sequence of phases in the diffusion zone are appropriate to the phase diagram for the corresponding binary system. However, the question of full correlation between the structure of the diffusion zone and phase diagram is currently debatable.

In the literature the detail analyses were carried out for cases, when limiting stage is diffusive transport in solid phase (first type boundary condition, which corresponds to unlimited rate of diffusive component (d.c.) supply). These models can describe only the growth of already formed diffusive zone with constant concentrations on phase boundaries. However, due to the limited rate of reagent supply the diffusive layers growth deviates from the parabolic law.

For description of RD processes in such cases we have offered to use the generalized boundary condition (II type with transition to I one). The essence of the approach is that on reaction interface certain value of limited flux is set which value is defined not only by process conditions (T , P , composition of saturating medium), but also by the phase composition of outer diffusive layer. Under these conditions the formation of all phases in multiphase diffusive zone can not occur

simultaneously but in consecutive order. The model allows describing from the uniform point of view both the formation and growth of a multiphase diffusion zone with arbitrary number of phases, as well as with vastly differing diffusion coefficients of the d.c. in various phases.

It is obvious that the size and the form of sample are of great importance in diffusive saturation process. The model allows to analyse the role of restricted geometry and sample symmetry on kinetic features of diffusion saturation. Particularly, according to above mentioned reasons, small particles transform to final product in kinetic mode, and large ones - with change of mode from kinetic to diffusive. It should be taken into account especially when using metal powders of various dispersity.

The exact solution of the complete system of equations and detailed analysis of formation and growth laws for multilayer diffusive zone were carried out numerically.

Note that RD process with second type boundary condition can be easily realized experimentally and is convenient for controlling too, particularly for obtaining single-phase products.

A knowledge of all of these allows to find optimal conditions for metal particles full transformation into target product, and/or calculate the diffusion layers thicknesses $\delta(t)$ at arbitrary temperature regime of interaction.

From synthetic point of view is of immediate interest the solution of forward problem: i.e. based on the knowledge of diffusion coefficients to make optimization by $T(t)$ regime and/or metal particle size, providing the full conversion of metal particle or obtaining the desired phase composition of target product.

On the basis of the RD model developed the laws of diffusion layers formation and their growth were calculated for a number of systems, which contain phases hardly detected in the diffusive zone. Calculations involving various diffusion couples along with corresponding experimental data provide obtaining complete and reliable information about all layers, irrespective of absolute value of their growth rate. As a result parabolic growth constants and diffusion coefficients for a number of silicide and carbide phases (WSi_2 , W_5Si_3 , MoSi_2 , Mo_5Si_3 , Mo_3Si , Ta_5Si_3 , Nb_5Si_3 , TaC , Ta_2C , NbC , Nb_2C) were determined.

**NEW LECTURE COURSE “BASICS OF PHYSICAL METALLURGY:
DIFFUSION, DISLOCATIONS AND STRUCTURE FORMATION
MECHANISMS” FOR MATERIALS SCIENCE STUDENTS**

B.B. Khina

Physicotechnical Institute, 10 Kuprevich str., Minsk, 220141 Belarus
khina_brs@mail.ru

Since the discovery of SHS in 1967, extensive research initiated by Prof. A.G. Merzhanov and his scientific school at ISMAN was directed not only at the development of new materials and the technologies for their production, which are based on the cost and energy efficient SHS method, but also towards studying complex and unusual interaction routes that were observed during SHS and appeared responsible for novel structure and properties of the target products. These efforts resulted in the origin and fast development of Structural Macrokinetics (SM) as a new cross-disciplinary area of knowledge at the intersection of the Combustion Science and Technology, Chemical Physics and Materials Science, whose main subject are phase and structure formation mechanisms that work during the synthesis of novel advanced materials including (but not limited to) SHS processes. Also, Scientific-Educational Centers on SHS were established at ISMAN and the Moscow Institute of Steels and Alloys (MISIS) with the objective of professional training of MS and PhD students in the area of SHS of advanced materials, and specialized educational courses on SHS were developed.

From a broader viewpoint, SM partly overlaps the area of knowledge termed Physical Metallurgy (PM), or Physical Materials Science, which is located at the junction of Materials Science and Solid State Physics. Recent advances in SM motivate the development of a new general educational course for graduate and post-graduate students majoring in Materials Science.

In this work, a new lecture course, “Basics of physical metallurgy: Diffusion, dislocations, and structure formation mechanisms” is developed. It is intended to bridge the existing gap between such courses as Metal (or Solid State) Physics and basic Materials Science, which are taught to Materials Science students, and bring together the fragmented knowledge of the diffusion theory, dislocation theory, heterogeneous reaction kinetics, etc. in order to demonstrate how they all work together to produce particular microstructure and phase composition of a material, and how the latter is linked to the material properties (Fig. 1). In this lecture course, special emphasis is made on phase and structure formation mechanisms, which are based on solid-state diffusion and transformation

kinetics and operate at thermal and thermochemical treatment of alloys and during the synthesis of modern materials by different methods. Besides, the mechanisms responsible for mechanical behaviours of materials at room and elevated temperature, which are connected with diffusion, dislocations and interaction between them, are presented. Most of the discussed phenomena and processes are illustrated with microstructures and examples of application.

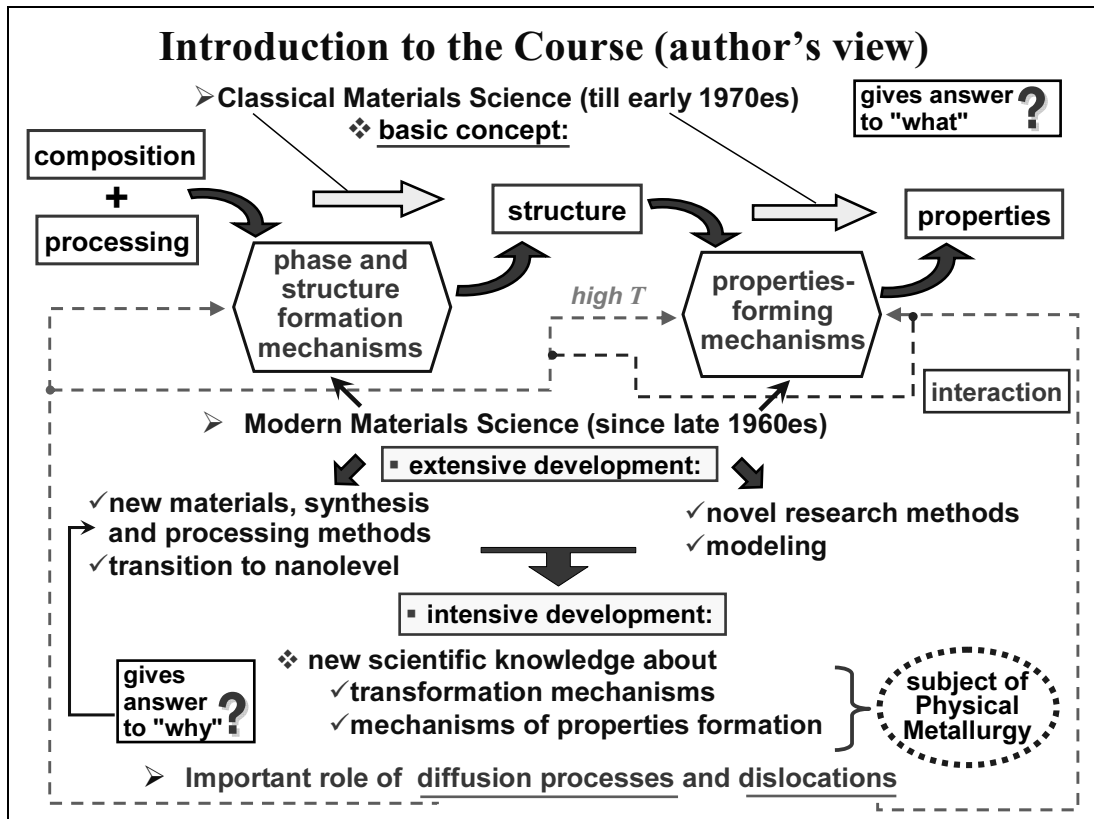


Fig. 1. Author's concept of modern Physical Metallurgy and subject matter of the lecture course.

Including the developed lecture course into the curriculum of technological universities will permit broadening the information basis used by researches in the development of advanced materials, tailoring the material structure to target properties and particular applications, and thus will improve the education quality of future Materials Scientists and Engineers.

PHYSICAL MECHANISM OF THE INFLUENCE OF PRELIMINARY MECHANICAL ACTIVATION ON COMBUSTION SYNTHESIS

B.B. Khina

Physicotechnical Institute, 10 Kuprevich str., 220141, Minsk, Belarus
khina_brs@mail.ru

The mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MA-SHS), which opens up novel opportunities in the synthesis of advanced materials, consists of short-term mechanical activation (MA) of a charge powder mixture, pressing the latter into a pellet and performing the SHS, or combustion synthesis (CS) to produce target products such as intermetallics, complex carbides, etc., and composite powder materials. It is known that MA permits noticeably decreasing the ignition temperature of SHS (T_{ig}), increasing the degree of chemical conversion (η), changing the adiabatic combustion temperature (T_{ad}) and facilitates SHS in difficult-to-combust systems which feature low enthalpy of the product formation. The effective, or apparent activation energy of MA-SHS (E_a) was found to decrease substantially, by a value of up to 90 kJ/mol [1]. In most of the conventional CS processes, T_{ad} exceeds the melting temperature of at least one of the reactants and the synthesis proceeds via participation of a transient liquid phase. In certain systems such as Al–Ni, preliminary MA can bring about a substantial decrease of T_{ad} so that an unusual phenomenon of purely solid-state SHS becomes possible, where the rate-controlling stage is solid-state diffusion [2]. These and some other experimental results suggest that the effect of MA on subsequent SHS cannot be ascribed only by a decrease of the characteristic particle size and increase in the contact surface area of reactants due to comminution and cold welding in a milling device at MA. The existing theories of MA-SHS are based on two concepts: (i) the apparent activation energy of heterogeneous reaction decreases by the value of energy of cold plastic work stored in metals during MA [3], and (ii) the non-equilibrium point defects (primarily vacancies) accumulated in crystalline substances during MA remain therein upon heating and thus substantially enhance solid-state diffusion during SHS [2].

In this work, a system of estimates is developed to analyze the physical reasons for the strong effect of MA on SHS. It is demonstrated that the stored energy of cold work, including that associated with crystal defects, is small and hence cannot be responsible for the decrease in E_a . Relaxation of excess vacancies to the equilibrium concentration, which occurs at heating of mechanically activated

substances in the SHS wave due to vacancy diffusion to volume distributed sinks, viz. edge dislocations, whose density in severely cold-worked metals is high, is estimated for a number of metals typically used in MA-SHS. It is demonstrated that even at high heating rates typical of SHS the non-equilibrium vacancies can completely disappear at a temperature below T_{ig} and therefore cannot affect the interaction mechanism at a combustion temperature. Basing on the aforesaid results and the previously developed theory of enhanced solid-state diffusion in metals under the action of periodic plastic deformation during MA [4], a physical explanation for strong influence of MA on SHS in metal-base systems is developed.

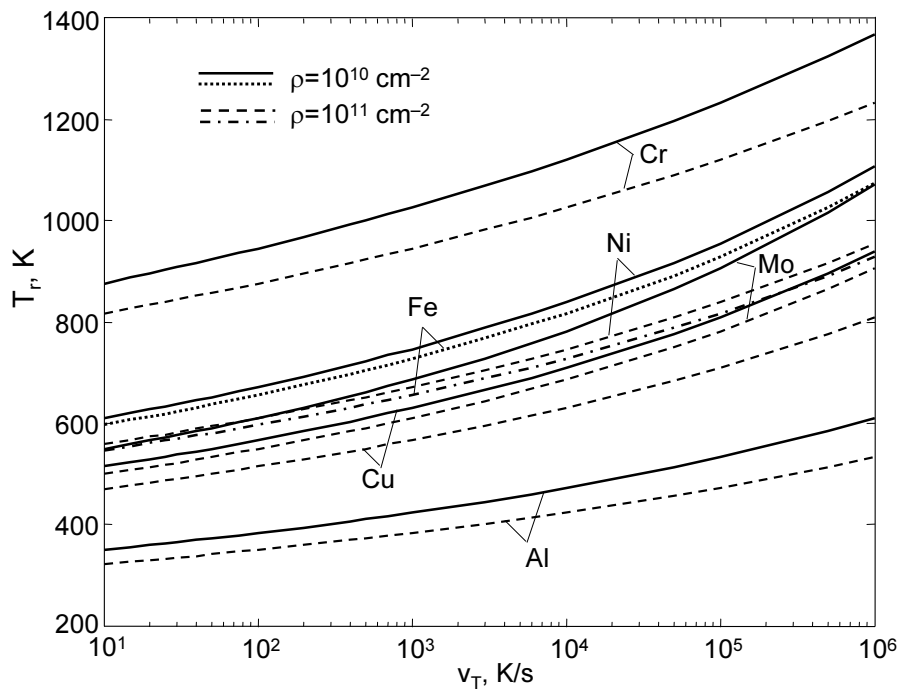


Fig. 1. Maximal temperature T_r , at which relaxation of non-equilibrium vacancies in metals occurs, vs. heating rate v_T for different values of dislocation density ρ (typically, for cold worked metals $\rho \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).

REFERENCES

- [1] A.S. Shteinberg, Y.C. Lin, S.F. Son, A.S. Mukasyan, *J. Phys. Chem. A*, 114, (2010) 6111–6116.
- [2] M.A. Korchagin et al., *Combust. Explos. Shock Waves*, 39 (2003) 51–58.
- [3] V.K. Smolyakov, *Combust. Explos. Shock Waves*, 41, (2005) 319–325.
- [4] B.B. Khina and G.F. Lovshenko, in *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, ed. by M. El-Amin, InTech Publ., 2011, Ch. 11, pp. 233–254.

THE COUPLING MODELS OF SOLID PHASE COMBUSTION AT TECHNOLOGY CONDITIONS

A.G. Knyazeva*^{1,2}, S.N. Sorokova¹, A.S. Kadirova¹

¹ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Lenin str., 634050, Russia

² Institute of strength physics and material science SB RAS, Tomsk, Lenin str., 634050, Russia.

* anna-knyazeva@mail.ru, anna@ms.tsc.ru

Many modern technologies of materials production, conjugation and surface treatment are accompanied by numerous physicochemical conversions including exo- and endothermic ones. For example, energy of chemical conversions is used immediately during termite welding to ensure the joint formation. At the coating deposition using electron beam and plasmatic methods, exothermic compositions are used that ensures additional heating and process stability. In turn the conversion regime depends on medium mobility, deformation, external loading etc. For deformable media mechanical stresses and strains play a special role. They can effect on chemical conversions directly and indirectly owing to feed-backs presence. Investigation of interrelation between mechanical processes and exothermic chemical conversions has lead to coupling models of solid phase combustion [1-3].

It was shown, for example [4–7] that the coupling models are applicable to conversion regimes description at the conditions of modern high temperature technologies. The problem on stability of conversion waves at the technology conditions was been formulated including the conditions of plane deformed state and plane stressed state. It was demonstrated that the characteristics of stationary regimes are different for these situations. The small perturbation method had allowed investigating the reaction front stability in solid phase to one- and two dimension mechanical perturbations. It was found that two stability combustion limits of exist when the reaction rate can decrease with stress work. In the opposite case the mechanical stresses work restricts the region of combustion stability, including the instability due to cross mechanical waves. The rheology features of media change the stationary wave characteristics and stability conditions also [3, 7]. The type of external mechanical loading effect not only on the stress and stains fields, but on the conversion regimes, time of half-conversion, temperature and concentration distribution [6, 7].

The properties changes in the reactions lead to additional features. Near the interface between the reagent and product the high stresses appear which effect on the reaction rate. The Fig.1 illustrates

the temperature and concentration fields for situations when the thermal expansion coefficients are different.

Here the designations $T \leftarrow (T - T_0)/(T_* - T_0)$, $\Omega = \alpha_T^P / \alpha_T^R$ are used, where T_* and T_0 are adiabatic and initial temperature, α_T^P, α_T^R are thermal expansion coefficients for product and reagent. The spaces coordinated are referred to thermal scale.

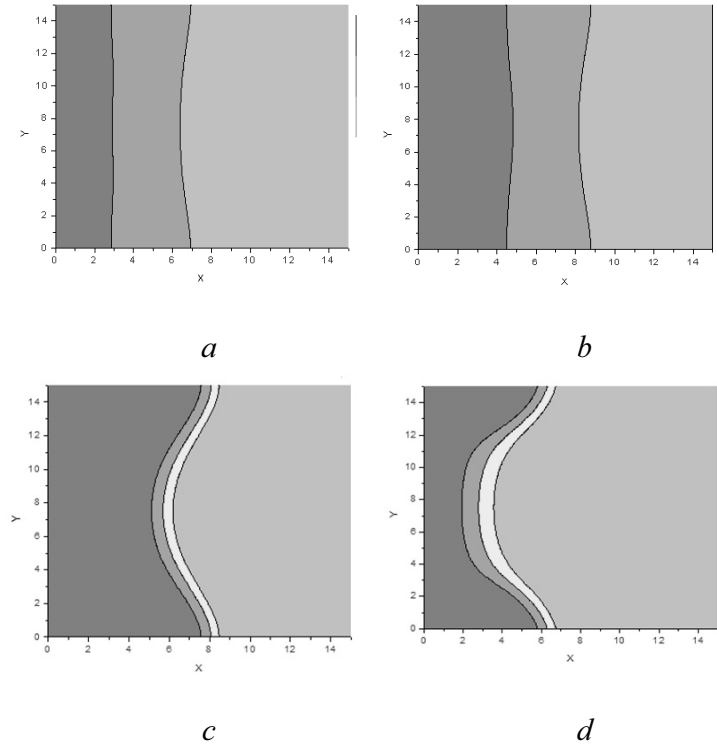


Fig. 1. Temperature (a, b) and conversion degree (c, d) for $\Omega = 0.5$ (a, c) and $\Omega = 2$ (b, d).

REFERENCES

- [1] A.G. Knyazeva, J. Appl. Mech. Tech. Phys., 44, (2) (1996) 14–26.
- [2] A.G. Knyazeva, in “Combustion of Energetic Materials. Selected Papers of 5th Int. Symp.” Italy, June 2000, Begell House, Inc. (New York), 2002, pp. 867–878.
- [3] A.G. Knyazeva, S.N. Sorokova, Comb. Explos. Shock Waves, 42, (5) (2006) 63–73.
- [4] A.G. Knyazeva, S.N. Sorokova, Theor. Found. Chem. Eng., 44, (2) (2010) 184–197.
- [5] A.G. Knyazeva, J. Appl. Mech. Tech. Phys., 51, (2) (2010) 27–38.
- [6] A.G. Knyazeva, N.K. Evstigneev, J. Appl. Mech. Tech. Phys., 52, (3) (2011) 67–72.
- [7] A.G. Knyazeva, N.K. Evstigneev, Vestn. Perm. Gos. Tekh. Univ., Mekh., (1) (2010) 59–71

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti–Al–Ta СПЛАВОВ

О.К. Камынина*, О.Д. Боярченко, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Л.М. Умаров,
Н.В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
kuz@ism.ac.ru

Сплавы на основе системы Ti–Al–Ta являются перспективными для использования в аэрокосмической индустрии с точки зрения их низкой плотности, высокой температуры плавления, высоких прочностных свойств при повышенных температурах, высокой стойкости к окислению. Сплавы на основе системы Al–Ta–Ti с содержанием Al до 45–50 ат. % представляются весьма востребованными высокотемпературными материалами для решения различных инженерных задач. Кроме того, тантал и сплавы на его основе широко используются в качестве биосовместимых материалов, в частности, в реконструктивной хирургии, благодаря их высокой прочности и твердости, которые сочетаются с отличными пластическими характеристиками, высокой химической стойкостью и биологической совместимостью.

Целью настоящей работы является определение возможности получения сплава на основе Ti–Al–Ta из элементарных порошков в режиме теплового взрыва. В экспериментах исследовалось влияние дисперсности и морфологии исходных порошков на механизм реакции, определялся оптимальный состав исходной смеси, изучалась роль механоактивации в формировании структуры синтезированных материалов.

В результате проведенных работ показано, что предварительная механоактивация порошковой смеси в данной системе приводит к интенсификации диффузионного взаимодействия реагентов вследствие повышения степени измельчения исходного материала (увеличения общей величины поверхности раздела фаз, уменьшения радиуса выпуклых участков, роста избыточной поверхностной энергии, увеличения концентрации дефектов и размера кристаллитов).

Увеличение содержания механоактивированного порошка (свыше 50%) в реакционной смеси приводит к увеличению объема образцов в процессе теплового взрыва, и как следствие, формированию пористого материала. Оптимальное соотношение исходного и активированного порошков 50 : 50.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МОНОФАЗНОГО СИЛИКОКАРБИДА ТИТАНА Ti_3SiC_2

М.А. Корчагин, Н.З. Ляхов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Кутателадзе, 18, 630128, Россия
e-mail: korchag@solid.nsc.ru

В последнее десятилетие значительное внимание привлекают жаростойкие и жаропрочные соединения на основе титана. К числу наиболее новых материалов относится семейство так называемых МАХ – соединений. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является силикокарбид титана Ti_3SiC_2 . Данное соединение имеет высокую температуру разложения ($2300^\circ C$), низкую плотность (4.5 г/см^3), высокие значения модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа). Кроме того, материал имеет достаточно высокую вязкость разрушения при комнатной температуре ($7\text{--}12 \text{ МПа м}^{1/2}$), а его тепло и электропроводность выше, чем у титана. Материал мало чувствителен к термическим ударам. Такой комплекс свойств вызывает значительный интерес к Ti_3SiC_2 как перспективному материалу для авиационной и космической промышленности. Анализ литературных данных показывает, что наиболее часто используемыми методами получения силикокарбида титана являются различные варианты реакционного спекания или изостатического прессования. Однако практически во всех работах отмечаются трудности получения монофазного Ti_3SiC_2 . Как правило, в продуктах синтеза помимо силикокарбида присутствует карбид титана или SiC.

Проблему получения строго монофазного Ti_3SiC_2 нам удалось решить путем объединения возможностей предварительной механической активации (МА) смеси исходных реагентов, и последующего СВС.

Механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Для предотвращения окисления во время МА, барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой.

Сжигание образцов проводили в проточном СВС реакторе. Перед иницированием СВС реактор с образцом продувался аргоном. Во время СВС и до полного остывания продуктов горения в реактор постоянно подавался аргон.

В результате проведенных экспериментов по подбору соотношения исходных реагентов и продолжительности МА реакционных смесей, найдены условия обеспечивающие реализацию СВС в данной системе, с образованием в качестве конечного продукта строго монофазного Ti_3SiC_2 .

Реакционные смеси после механической активации, и продукты СВС исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии.

Температуру и скорость горения определяли с помощью расположенных на определенном расстоянии вольфрам-рениевых термопар диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар через АЦП ЛА-2USB-14 записывались на компьютер. Максимальные значения температуры в волне СВС = $1830 \pm 50^{\circ}C$. Скорость горения 11.7 ± 1 мм/с.

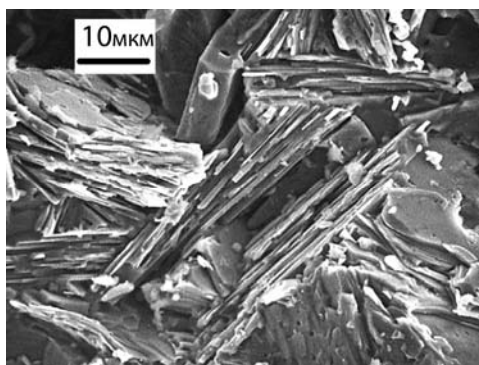


Рис. 1. Микрофотография поперечного скола СВС продукта состава Ti_3SiC_2 .

Продукт СВС состава Ti_3SiC_2 представляет собой хорошо проплавленный, прочный и высокопористый спек, состоящий из плотноупакованных пакетов тонких пластинчатых кристаллов. На рис. 1 приведена фотография поперечного скола силикокарбида, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОФАЗНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ti_3Al МЕТОДОМ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ТИТАНА С АЛЮМИНИЕМ

М.А. Корчагин¹, Д.В. Дудина¹, В.Ю. Филимонов²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, 630128 Россия

² Алтайский государственный технический университет, Барнаул, ул. Ленина 46, 656038 Россия

e-mail: korchag@solid.nsc.ru

Из-за высокой склонности титана к окислению сложной технологической задачей является нанесение на этот металл защитных поверхностных слоев. В настоящее время в качестве одного из перспективных способов решения этой проблемы считается нанесение покрытий на основе алюминидов титана. Защитные покрытия на основе этих интерметаллидов значительно повышают износостойкость и сопротивление окислению титановых деталей при высоких температурах.

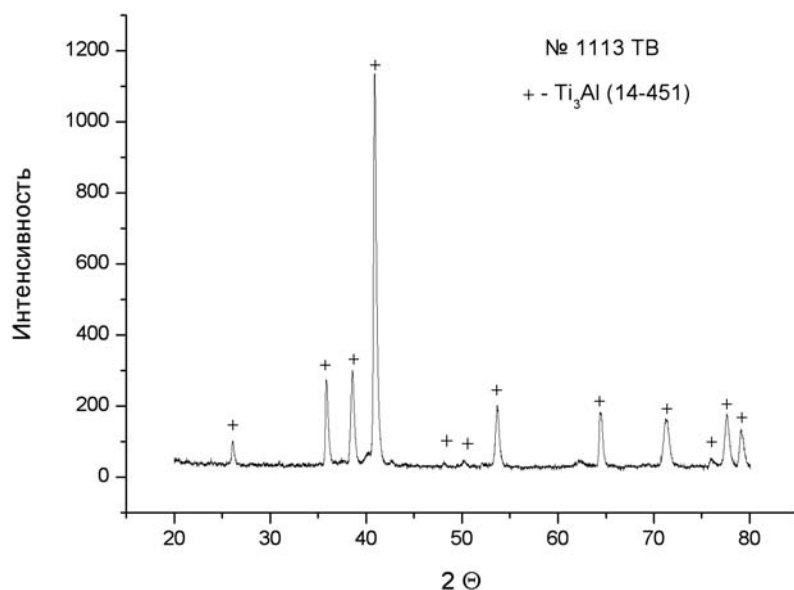
Широкое применение алюминидов титана сдерживается некоторыми сложностями, связанными с получением этих соединений. В частности, большим различием температур плавления титана и алюминия (около $1000^{\circ}C$), их высокой реакционной способностью и проблемой получения монофазных соединений требуемого состава. Последнее обуславливает низкую пластичность и ударную вязкость образующихся продуктов. Для данной системы не свободен от этих недостатков и метод СВС. Этим методом удается получать только соединение $TiAl_3$. Кроме того, из-за сравнительно невысоких значений теплоты образования алюминидов титана, инициировать СВС в составах системы $Ti-Al$ удастся только после предварительного нагрева реакционных смесей (до температуры 573 K и выше)

С другой стороны, в настоящее время хорошо известно, что даже кратковременная предварительная механическая активация (МА) реакционных смесей в энергонапряженных планетарных шаровых мельницах существенно снижает температуру инициирования СВС реакций. В некоторых составах на сотни градусов. Предварительная МА приводит также и к возможности получения в некоторых интерметаллидных системах монофазных продуктов.

Целью данной работы являлось исследование возможности получения монофазного интерметаллида Ti_3Al в режиме теплового взрыва (ТВ) после предварительной МА исходных реакционных смесей титана с алюминием. Из-за низкого значения теплоты образования Ti_3Al

реализовать фронтальный режим СВС не удастся даже после предварительной МА исходных смесей.

Исходные реакционные смеси готовились с использованием титана марки ПТОМ-2 (99%) и алюминия марки ПА-4 (98%). Механическую активацию реакционных смесей проводили в атмосфере аргона в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Тепловой взрыв проводили в индукционной электропечи ИЛТ-0,0005/1,0-22, 0-И1 (22 кГц) в атмосфере аргона. Реакционные смеси после МА, и продукты ТВ исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.



В результате проведенных экспериментов по подбору соотношения исходных реагентов, продолжительности МА реакционных смесей, и режимов ТВ найдены условия обеспечивающие образование монофазного Ti_3Al . В качестве примера, на рисунке приведена рентгенограмма полученного интерметаллида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА НЕОДНОРОДНОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

С.В. Костин¹, П.М. Кришеник*¹, К.Г. Шкадинский²

¹Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Московская область

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область
petr@ism.ac.ru

При исследовании горения металлических порошков в условиях ограничения транспорта газообразного реагента в режиме естественной фильтрации обнаружен режим распространения сплошного неоднородного фронта горения. В представленной работе:

- даётся характеристика внешних проявлений неоднородного фронта горения,
- рассматривается газодинамическая природа явления,
- проводится анализ экспериментальных данных по смене режимов фильтрационного горения при варьировании параметров системы,
- представляются результаты исследования бифронтальной структуры зоны горения горизонтального плоского слоя при конвективном газообмене.

Неоднородный фронт горения тонкого слоя порошка титана реализован при ограничении доступа потока воздушной смеси к зоне экзотермической реакции.

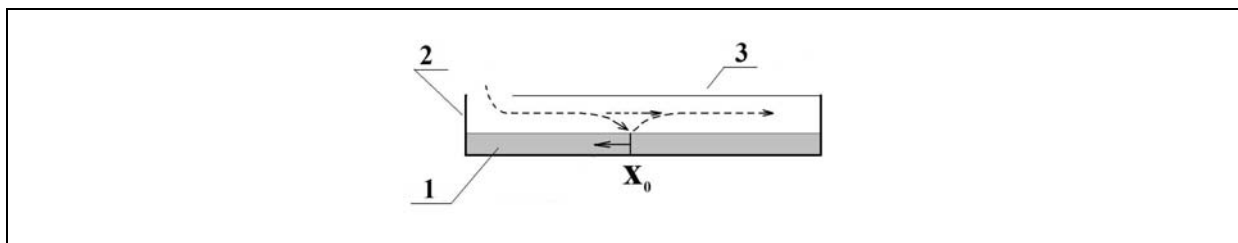


Рис.1. Схема стандартного опытного образца прямоугольной формы: 1 - слой порошка титана, 2- металлическая формочка, 3 - покрывное стекло, X_0 - фронт горения. Стрелками указано направление течения газов, сплошная стрелка указывает направление распространения горения.

Зона горения неоднородна и состоит из ярко излучающих свет либо сгруппированных ячеек, либо из ячеек, соединённых между собой участками с менее интенсивным свечением. На поверхности сгоревшего образца остаются рельефно выделяющиеся следы – треки. Продукт содержит большое количество не прореагировавшего титана.

Дана оценка скорости потока воздуха текущего над поверхностью слоя порошка титана под покрывным стеклом навстречу фронту горения. Для этого проведена непрерывная регистрация изменения веса образца в процессе горения с видеозаписью показаний шкалы весов. На основании сделанных измерений рассчитано значение величины скорости воздушного потока в режиме естественной фильтрации. Дана оценка градиента давления воздушного потока. Показана необходимость отвода обеднённой газовой смеси за фронт горения для беспрепятственного подвода воздуха в зону реакции. Это достигалось охлаждением продуктов реакции при теплообмене с окружающей средой, герметизацией полужамкнутого объёма за фронтом горения, увеличением свободного объёма за зоной горения для оттока обедненной газовой смеси и растворением газообразных примесей в конденсированных полупродуктах реакции. Нарушение данных условий переводило неоднородный фронтальный режим в ячеистый режим горения или приводило к потуханию в условиях ограниченного подвода активного газа.

При горении открытой поверхности горизонтального плоского слоя порошка титана на воздухе зона реагирования может приобретать би-фронтальную структуру в виде распространения двух последовательных фронтов горения, разделённых восходящим конвективным газовым потоком.



При изменении условий теплообмена реализованы режимы отрыва и слияния фронтов горения бифронтальной структуры.

При дефиците газообразного окислителя спутный газовый поток оказывает стабилизирующее влияние на устойчивость однородного фронта горения. При встречном токе реагирующего газа, недостаточном для завершения экзотермической реакции, возникает неоднородный фронт или ячеистая структура горения высоко активированной системы ($T_i + \text{воздух}$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №10-03-01167а и 10-03-00316а).

ВЛИЯНИЕ ТИПА ИСХОДНОГО НИКЕЛЯ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЕГО СМЕСИ С АЛЮМИНИЕМ НА ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

Н.А. Кочетов*, С.Г. Вадченко

ИСМАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия
*kolyan_kochetov@mail.ru

В данной работе исследовалась структура и дисперсность частиц смесей Ni+Al до и после механической обработки в планетарной мельнице АГО-2 в зависимости от типа никеля в этих смесях. Было использовано два типа порошков никеля – электролитический марки ПНЭ-1 и карбонильный ПНК, марки УТ-3. Механическая обработка состояла из двух этапов: 1 – механическая активация в течение 5 мин в атмосфере аргона, 2 – механическая обработка с водой в течение 3-х минут – диспергирование активированных смесей. Из полученных смесей (исходных, активированных и диспергированных) прессовали цилиндрические образцы, на которых измеряли скорость и температуру горения.

После механической активации из исходных частиц образуются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов и значительно превышающие их по размеру. Распределение частиц по размерам для различных типов никеля отличалось, средний размер композитных частиц, полученных из никеля ПНК, был больше, чем размер частиц, полученных из электролитического никеля. Это можно объяснить более высокой чистотой карбонильного никеля и, соответственно, лучшей свариваемостью частиц в процессе активации. После диспергирования композитные частицы расслаиваются, образуя чешуйки и для обоих типов никеля их размеры примерно одинаковы. Наблюдаемая температура и скорость горения для обоих типов никеля после активации значительно возрастают, а после диспергирования убывают. В тоже время абсолютные значения температур и скоростей горения выше для смесей, содержащих карбонильный никель.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект №10-03-00217-а).

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕД С УЧЕТОМ СЛУЧАЙНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

П.М. Кришеник*, С.А. Рогачев, К.Г. Шкадинский¹

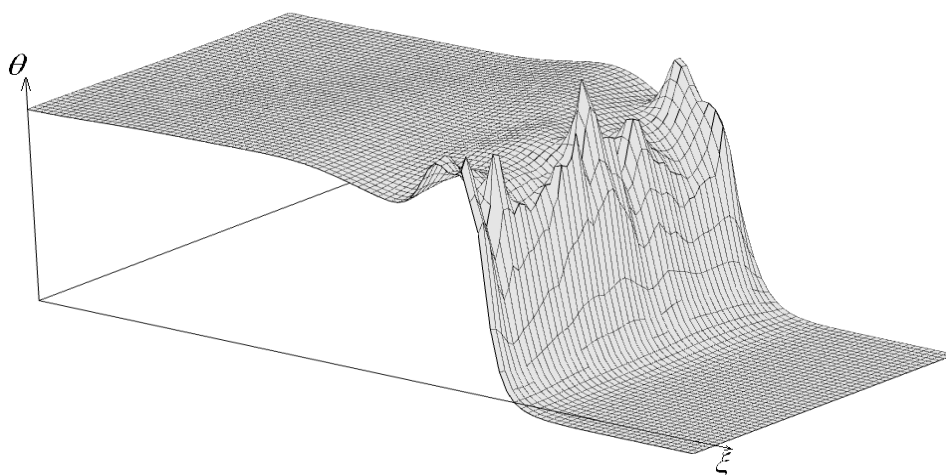
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область,
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область
petr@ism.ac.ru

Гомогенность исходной горючей смеси является одним из основных предположений классической теории горения. Реальные смеси не являются упорядоченными системами, они имеют сильно выраженную внутреннюю неоднородность, обусловленную различием размеров частиц и формы. Следовательно, смесь должна характеризоваться спектром масштабов гетерогенности, отражающих их структурную неупорядоченность. В представленной работе исследуется фронт горения в дискретной гетерогенной системы в предположении случайного распределения частиц смеси по размерам. Предложена нестационарная математическая модель теплового распространения пламени в слоистой гетерогенной системе в предположении, что размеры слоев распределены по случайному закону. Проведен анализ “дискретных” волновых структур, и изучены закономерности волнового распространения в полидисперсных многослойных системах. Показано, что с увеличением дисперсии распределения возможна перестройка квазигомогенного режима горения в неупорядоченный эстафетный, когда часть слоев превращается в сверхадиабатических режимах. Получены критерии существования квазигомогенного и эстафетного режима горения в зависимости от случайного закона распределения размеров слоев.

Исследована нестационарная динамика фронта “дискретного” распространения фронта горения в области параметров тепло-диффузионной неустойчивости. Показано, что с увеличением дисперсии распределения несогласованность собственных и вынужденных приводит к разрушению квазигомогенного неустойчивого горения.

Для анализа влияния структурной неоднородности на режимы экзотермического превращения гетерогенных систем предложена двумерная нестационарная математическая модель. Исследована динамика горения полидисперсной смеси, учитывающаяся неизотермичность частиц и тепловое взаимодействия между химически активной и инертной компонентами. В зависимости от дисперсии распределения частиц по размерам показана возможность формирования бифронтальной структуры фронта в гетерогенной смеси. Показано, что в переходной параметрической области мелкодисперсные частицы превращаются в узкой зоне в квазигомогенном режиме, крупно-дисперсные превращаются в

широкой зоне в эстафетном режиме. Высокотемпературные очаги обеспечивают значительный тепловой поток как в ведущую узкую зону, так и в зону продуктов. На рисунке представлено пространственное распределение температуры при горении полидисперсной смеси. Видно, что после сгорания крупнодисперсной фракции происходит выход на равновесную температуру горения. С увеличением дисперсии распределения изменяется структура фронта: количество высокотемпературных очагов и ширина зоны превращения смеси увеличивается. Масса химически активной компоненты превращающаяся в ведущей зоне уменьшается, тепловой поток из высокотемпературных очагов в узкую зону растет, скорость фронта меняется незначительно. Исследована динамика развития пространственно-неустойчивых режимов горения в зависимости от дисперсии случайного распределения частиц. Показано, что сверхадиабатический характер превращения крупнодисперсной компоненты оказывает существенное влияние на устойчивость дискретной волны горения. С увеличением дисперсии распределения формируется двухстадийный фронт, связанный с различным характером превращения химически активной компоненты.



Аналитическими и численными методами изучено распространение двухстадийного фронта в предположении сильной зависимости функции тепловыделения от температуры ведущей стадии, и линейной зависимости от температуры второй стадии. Исследованы возможные волновые структуры двухстадийной волны, получено выражение скорости горения, температуры в зоне реакции и ее пространственное распределение. Методами возмущений определена граница устойчивости фронта. Показано, что с уменьшением ширины зоны горения второй стадии возможна стабилизация фронта. Если поток тепла в ведущую стадию недостаточный, сохраняется неустойчивый режим горения.

SHS-PRODUCED MATERIALS IN THE TECHNOLOGY OF ELECTROSPARK ALLOYING

E.A. Levashov, A.E. Kudryashov*, Yu.S. Pogochev, E.I. Zamulaeva

Federal State Educational Institution of Higher Professional Education “National University of Science and Technology MISiS”, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

*ae kudr@rambler.ru

The classification of electrode materials produced by SHS technology is given along with the examples of their practical implementation.

Conventional hard-alloy electrode materials such as WC–Co, TiC–WC–Co, and TiC–WC–TaC–Co not always meet the requirements of electrospark (ES) alloying in view of their high erosion resistance, poor mass transfer, low hardness of deposited coatings, low heat/corrosion resistance of WC, and large friction coefficient of coatings. A novel route to fabrication of electrodes for ES alloying was offered by SHS technology [1, 2].

SHS-produced electrode materials can be subdivided into the following three groups.

(1) STIM group materials: STIM-20N (TiC–Ni), STIM-3B (TiC–Cr₃C₂–Ni), STIM-3V (TiC–Cr₃C₂–Fe); (2) materials dispersion-strengthened with fine particles of refractory metals and compounds: STIM-3BOKn (TiC–Cr₃C₂–Ni–ZrO₂^{nano}), STIM-3VU (TiC–Cr₃C₂–Fe–5% FD fine diamond powder); and (3) pressed or sintered SHS mixtures for Thermoreactive Electrospark Surface Strengthening (TRESS) processes.

Group (1) also involves dispersion-strengthened TiC-based ceramics with the effect of simultaneous dispersion-strengthening of carbide grains and metal binder due to concentration-induced delamination of oversaturated solid solutions and concomitant segregation of nanosized redundant phases both in the carbide grains [such as Me^VC(Me^V) phases] and in the metal binder (e.g. γ' -phases). A role of matrix in these materials is played by (Ti,Nb)C, (Ti,Zr)C or (Ti,Ta)C. To improve the quality of deposited coatings, SHS-produced electrode materials contain a specially added Ni–Co–Al–Cr, Ni–Al or Ni binder in amounts of 10–60%. Group (1) also contains some heat-resistant Co- and N-based alloys (KhTN-61, SDP-6, ZhS6U) produced by SHS casting and the so-called MAX phases (Cr₂AlC, Ti_{0.5}Cr_{1.5}AlC). The coatings of the above materials exhibit low friction coefficients.

Group (2) also involves materials doped with powdered minerals such as TiC–Ni–Mo–(0.5–5.0)% CaB[SiO₄](OH) (datolite). Introduction of datolite lowered the erosion resistance of electrodes.

To date, SHS-produced electrode materials - 70% ($x\text{TaC}_{0,85} + \text{TiC}$)–Kh18N9T ($x = 0\text{--}60\%$), TiC–20% Ni (STIM-2/20N), TiC–30%Ni (STIM-2/30N), TiC–40% NiAl, TiC–40% (NiAl–Ni₃Al), TiC–40% NiAlMo, TiC–TiNi, TiC–Cr₃C₂–Ni (STIM-3B), TiC–Cr₃C₂–Fe (STIM-3V), and TiB–Ti (STIM-4) - are being widely used to strengthen various instruments and machine parts.

However, the technology of ES alloying [3] with SHS-produced electrodes turned out most effective when applied to strengthening expensive large-sized items. ES processing with SHS-produced electrodes was used on a pilot scale to strengthen dies for hot pressing as well as for hacking, forming, stretching, and bending works. The use of energy-intensive ES alloying afforded not only to strengthen forming rolls but also to recover their size after regrinding.

ES alloying was also used to strengthen the surface of intake/exhaust valves and Ti floating links in gas engines, railroad machine parts, moulds for brick production, and parts of air conditioners in airplanes. Elaborated processes are being widely used in strengthening taps, broach tools, drilling tools, and milling cutters.

This work was supported by Program on the Development of Research Potential of Higher School in 2009–2011 (project no. 2.1.2/13893).

REFERENCES

- [1] A.G. Merzhanov, V.M. Shkiro, I.P. Borovinskaya, A method for synthesis of refractory inorganic compounds, USSR Inventor's Certificate 255 221, *Byull. Izobret.*, 1971, no. 10; Fr. Patent 2 088 668, 1972; US Patent 3 726 643, 1973; UK Patent 1 321 084, 1975; Jpn. Patent 1 098 839, 1982.
- [2] E.A Levashov, A.S. Rogachev, V.I. Yuhvid, I.P. Borovinskaya, *Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* (Physicochemical and Technological Foundations of SHS), Moscow: Binom, 1999.
- [3] E.A Levashov, A.E. Kudryashov, A.N. Sheveiko, P.V. Vakaev, E.I. Zamulaeva, A.M. Stolin, Technology of Electrospray Alloying in Metallurgy and Mechanical Engineering, *Tsvetn. Met.*, 6, (2003) 73–77.

SHS MATERIALS OPEN THE DOOR TO NEW ACHIEVEMENTS IN SURFACE ENGINEERING

E.A. Levashov

¹ National University of Science and Technology, Moscow, Leninsky pr. 4, 119049, Russia

* levashov@shs.misis.ru

Recent progress on synthesis of composite targets for PVD and PLD (pulsed laser deposition) are presented. Problem of multicomponent (Ti,Cr)–(Al,Si,Cr,Y)–(C,B,N) coatings deposition stimulated studies on SHS of composite targets with different metal/nonmetal ratios in Ti–Al–Si–C–N, Ti–Cr–Si–C–N, Cr–Ti–Al–C, Ti–Cr–B, Ti–Ta–C, and Cr–B–Al–Si systems. Multicomponent nc-coatings (Ti,Cr)–(Al,Si,Cr)–(C,B,N) deposited by ion implantation assisted magnetron sputtering technology were found to be much better on the combination of physical mechanical, tribological properties and heat resistance as to compare well known analogs. Deposition of nc-coatings (Ti,Cr)–Al–(C,N) using SHS targets based on $Cr_xTi_{2-x}AlC$ was carried out. Film compositions which have a dense and defect free structure consist of cubic (Cr,Ti)(C,N), *h*-AlN, cubic (Ti,Al)(C,N) nanocrystals, and amorphous phase. Coatings are characterized by high hardness 30–45 GPa; high wear resistance; friction coefficient less than 0.17; thermal stability up to 1200°C in vacuum and high oxidation resistance in air. Low oxidation layer thickness 200–500 nm at 1000°C was accompanied by a loss of nitrogen and diffusion of Al to the surface of coating resulting in the formation of a layered barrier structure consisting of Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_7C_3 and AlN_xO_y sublayers from the top to deep of the coatings.

SYS electrodes are successfully used also in pulsed electrospark deposition (PED) and chemical reaction assisted PED (CRAPED). Two groups of electrodes were studied: (1) dispersion-hardening ceramics (DHC) based on Ti–*x*C, Ti–Me–*x*C (Me = Nb, Zr, Ta); (2) dispersion-strengthened ceramics with modified structure produced using focused alloying by nanosized refractory compound which are modifiers affected to the process of melt containing structure formation and lock the recrystallization. Coatings thickness (more than 50 μm) at density till 100%, lower roughness (less than 0.1 μm) were achieved due to high energy expended to erosion of nanostructured anode at high frequency and relatively lower pulse discharge energy.

ELECTROPHYSICAL PHENOMENA IN SHS

Yu.M. Maksimov*, A.I. Kirdyashkin

*maks@fisman.tomsk.ru

Non-thermal effects of the gas plasma generation, radiation, and electrical polarization were analyzed for the Ni–Al, Ti–B, Zr–B, Ti–C, Ti–O₂, etc. SHS systems.

Gas plasma. Based on the electroprobe and spectrometer measurements, gas plasma of SHS is shown to be generated due to emission of free electrons and ions from a surface of condensed phases. The peculiarities are the high degree of ionization (up to 10%) and electronic temperature (up to 80000), the presence "hot" electrons with the energy more than 100 eV and ions with the second degree of ionization (Ti²⁺, Zr²⁺).

Electromagnetic radiation. Using the radiometric and spectrometric methods, it is found out that besides a thermal spectrum, the reaction zone of SHS releases radiation in the radio-frequency (8–88 mm), ultraviolet (200–400 nm), and soft X-ray (0.1–0.3 nm) ranges. Radiation can be explained by the damping effect of "hot" electrons and radiative energy jumps of gas plasma.

Acoustic emission. The generation of acoustic oscillations in condensed phases of the Ni–Al system was observed with narrow bands near 900 kHz and 1800 kHz.

Electric polarization. During combustion and thermal explosion observed was the generation of pulsed EMF with an amplitude of 1–2 V and a duration of 10⁻⁶–10⁻¹ s. Pulse duration is close to the characteristic time of reaction on a spatial scale of particles size to that of a sample. Electric polarization is the combined occurrence of gas plasma transport along with galvanic and thermo-EMF phenomena in condensed phases. In the Ni–Al wire system, the value of thermo-EMF (about 1.5 V) exceeds an equilibrium value by more than one order of magnitude.

The parameters of the phenomena under study indicate an essential deviation of reactionary systems from THE heat balance even on a microscopic level. Emission of nonthermal high-energy quanta up to 5 keV is a consequence of the local energy concentration and is caused, apparently, by collective (multinuclear) effects of the system excitation during rapid processes of reaction and phase transformations.

Electrophysical phenomena are shown to have direct and back coupling with SHS dynamics. In the Ni–Al system, the catalytic effect of gas plasma was found to affect the reaction kinetics.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 11-03-00688a).

CARBON COMBUSTION SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED COMPLEX OXIDES: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS

K.S. Martirosyan

University of Texas at Brownsville, Department of Physics and Astronomy, 80 Fort Brown, Brownsville, TX, 78520 USA
*karen.martirosyan@utb.edu

The rapidly growing market demand for nanostructured materials calls for cost-effective and environmentally friendly technologies for their large-scale production. The use of nanoparticles offers many advantages due to their unique physical and chemical properties. This paper summarises recent progress in understanding of the key behavioral features of a new, simple, economical and energy-efficient synthesis of nanostructured complex oxides from inexpensive reactant mixtures, referred to as Carbon Combustion Synthesis of Oxides (CCSO). In CCSO the exothermic oxidation of carbon nanoparticles generates a steep thermal reaction wave that propagates through the solid reactant mixture converting it to the desired complex oxide product. Numerous advanced oxide ceramics such as ferroelectric, multiferroics, fuel cell component, battery electrode material, hard/soft magnetic materials, environmental catalysts and others were produced and characterised their physicochemical properties.

The CCSO [1–4] is a modified form of SHS [5] that maintains the advantages of SHS and circumvents some of its disadvantages. Specifically, it enables a more economical synthesis of complex oxides. A major difference between CCSO and SHS is the extensive emission of CO₂ in CCSO that modifies the product structure and causes a loss of heat to the surrounding. A large CO₂ emission provides a convective cooling mechanism through the sample that significantly reduces local temperature and prevents product partial melting. The product properties are usually superior to those produced by other processes and at a lower price. The carbon used in CCSO is not incorporated in the product and is emitted from the sample as CO₂. A large gas emission provides a convective cooling mechanism through the sample that significantly reduces local temperature and prevents product partial melting and particles growth. The CCSO does not require use of expensive fuel reactants and complex equipment and can be scaled up for continuous mass production. The product particle size can be controlled with increasing carbon content in the reactant mixture and oxygen concentrations. An important characteristic for combustion reaction is their kinetic parameters. We used DSC to determine the minimum temperature which caused a thermal reaction

of the samples. Figure 1 shows a typical temporal temperature rise during synthesis of Ba-ferrite (carbon concentration in mixture of 11 wt %) at various heating rates of 10, 15 and 20°C/min. We estimated the apparent activation energy based of these data by using an isoconversion method. The activation energy for CCSO reactions was estimated to be about 98 kJ/mol. This value is lower than any similar E_a value measured for carbon oxidation in earlier investigations by other equivalent methods. The low E_a value proves that probably catalytic properties of initial oxides decrease the minimum energy of carbon oxidation.

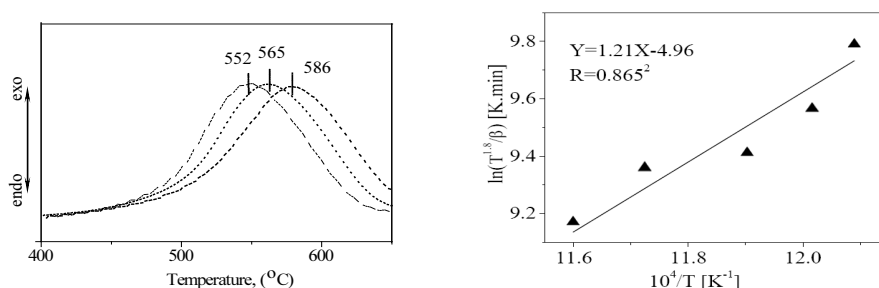


Fig. 1. (left) DSC patterns of BaCO₃-Fe₂O₃-C mixture at different heating rates; (right) Arrhenius plot for the exothermic peaks of the DSC curves.

Recent research breakthroughs in the integration of nanostructured particles into micro-electro-mechanical systems (MEMs) for fabrication of inertial navigation and guidance devices, bio sensors, laser correction systems, micro instruments and micromechanical resonators devices will be highlighted.

Acknowledgments: We wish to acknowledge the financial support of this research by the National Science Foundation, grant # 0933140.

REFERENCES

- [1] K.S. Martirosyan and D. Luss, US Patent 7 897 135, 2011.
- [2] K.S. Martirosyan and D. Luss, AIChE J., 51, 10, (2005) 2801–2810.
- [3] K.S. Martirosyan and D. Luss, Chem. Eng. Technol., 32, 9, (2009) 1376–1383.
- [4] K.S. Martirosyan et al., Mater. Sci. Eng. B, 176, (2011) 8–13.
- [5] A.G. Merzhanov, J. Mater. Chem., 14, (2004) 1779–1786.

COMBUSTION OF ENERGETIC NANO-SYSTEMS: OVERVIEW

Alexander S. Mukasyan^{1,2} and Alexander S. Rogachev³

¹ University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, 465562

² National University of Science and Technology MISIS

³ Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Material Science,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Several new classes of energetic systems with nano-level scale of heterogeneity and extremely high reactivity have been recently discovered. Four classes of such reactive nano-systems: (i) mixtures of metals and metal oxides nano-powders, i.e., nano-thermites; (ii) reactive sol-gels; (iii) nano-composites, obtained by high energy ball milling of reactive powder mixtures; and (iv) multilayer reactive nano-foils, are overviewed in this presentation. Scientific researches in each of these sub-classes of combustible systems are performed almost independently, and cross references are rather rare. However, comparison of specific features for combustion of such systems could be helpful in fundamental understanding of the general trends and mechanisms of interaction in nano-structured reactive media. The fundamental concept of so-called “Solid Flame”, proposed by Prof. A.G. Merzhanov more than 40 years ago, is discussed in the light of recently obtained results on combustion of different nano-scaled media. Such highly energetic systems are also promising candidates for various applications including gas generators (nanothermites), synthesis of novel catalysts (sol-gel systems), nanocrystalline materials with the pre-designed microstructures (mechanically activated mixtures), and joining of microelectronic components and refractory materials (multilayer reactive nano-foils). Various examples of mentioned applications are discussed in this work.

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Ti–Zr–C

О.С. Манакова*, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, 119049, Москва, Ленинский пр. 4, Москва, Россия
e-mail: manakova_ol@mail.ru

В настоящее время с особой интенсивностью ведутся работы по созданию и применению керамических материалов, пригодных к эксплуатации при воздействии одновременно высоких температур, механических нагрузок, коррозионных сред. Однако проблема хрупкости керамики до сих пор является главным препятствием ее использования в качестве конструкционного материала.

Материалы системы Ti–Zr–C, полученные по технологии силового СВС-компактирования, обладают высокой твердостью, износостойкостью, жаро- и коррозионной стойкостью. В тоже время наличие остаточной пористости на уровне 11–16% и высокая хрупкость ограничивает применение данной керамики в качестве конструкционного материала. Увеличить относительную плотность и прочность синтезированного материала можно добавлением металлической связки.

В данной работе рассмотрены материалы системы Ti–Zr–C с металлической связкой на основе Ni, полученные по технологии силового СВС-компактирования.

По данным металлографического анализа структура сплавов с 20% связки является многофазной и состоит из зерен полиэдрической формы твердого раствора на основе карбида титана размером 0.6–2.4 мкм, между которыми располагается связка, прослойки которой имеют толщину от 0.2 до 2 мкм. После термообработки структура сплавов характеризуется более округлыми зернами сложного карбида $(Ti,Zr)_{1-x}C_x$ размером 1.0–4.5 мкм в окружении связки толщиной около 1 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой является твердый раствор нестехиометрического двойного карбида $(Ti,Zr)C$. Введение связки позволило снизить пористость до 1%, повысить твердость в 2 раза по сравнению с материалом без связки и значительно улучшить прочностные характеристики.

Разработанный дисперсионно-твердеющий керамический материал был рекомендован для применения в качестве электродов для нанесения многофункциональных покрытий на титановые сплавы по технологии электроискрового легирования.

СПИРАЛЬНЫЕ ВИХРИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ И ПРИЗНАК ВОЗНИКНОВЕНИЯ ФИНГЕРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ХОДЕ CCSO

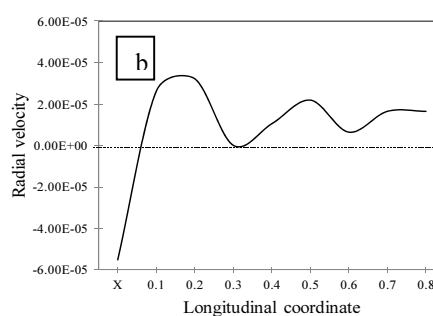
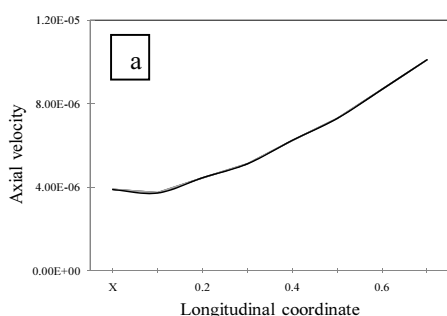
А.А. Марков¹, И.А. Филимонов², К.С. Мартиросян³

¹Институт проблем механики РАН, пр. Вернадского 101, Москва, 119526 Россия a_a_markov@yahoo.com

²Институт структурной макрокинетики РАН, Черноголовка 142432 Россия, i_a_filimonoff@mail.ru

³Texas University at Brownsville, Department of Physics and Astronomy, 80 Fort Brown, Brownsville, TX, 78520 USA, Karen.Martirosyan@utb.edu

Численные расчеты, проведенные авторами в широком диапазоне параметров для задачи о распространении волны Carbon Combustion Synthesis of Oxides (CCSO) [1] показали возможность возникновения фингерной неустойчивости во фронте CCSO при достаточно сильном начальном дисбалансе между температурами входа и выхода на реагирующем образце. Детальное исследование развития этой неустойчивости позволило авторам выяснить газодинамические особенности ее развития неустойчивости. Оказалось, что возникновению фингеров на фронте CCSO предшествует формирование специфических спиральных вихрей, температура в которых отличается от температуры продуктов реакции. Упомянутые вихри являются предшественниками возникновения фингерной неустойчивости и могут служить ее отличительным признаком. На данном этапе исследований полученные результаты позволяют авторам утверждать, что на ранней стадии формирования фингерной неустойчивости в ходе CCSO числа Зельдовича превышают критическую величину для возникновения тепловой неустойчивости и составляют величину, равную 6–7. Поэтому сначала возникает слабая спиновая неустойчивость с характерным вихревым движением газа и температурой в голове спина, которая уже впоследствии перерастает в фингерную неустойчивость CCSO. По оценкам, выполненным в ходе работы, возникающий спиновый режим распространения может служить предшественником и признаком развития фингерной неустойчивости во фронте CCSO.



ЛИТЕРАТУРА

[1] A.A. Markov, I.A. Filimonov, K.S. Martirosyan Thermal reaction wave simulation using micro- and macro scale interaction model, In: *Computational Fluid Dynamics 2010*, ed. A. Kuzmin, Springer, 2011, pp. 929–936.

ОБ УСЛОВИЯХ РАЗВИТИЯ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЗАЖИГАНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А.В.Михайлов

Тульский государственный университет, Тула, пр.Ленина, 92, 300600, Россия.
mikh74@rambler.ru

Известно [1,2], что основным, по объемному содержанию дисперсным компонентом высокоэнергетических твердых ракетных топлив (ТРТ) является конденсированный окислитель. В качестве последнего, в современных составах ТРТ наиболее широко используется перхлорат аммония (ПХА) NH_4ClO_4 , способный при экзотермическом разложении (горении) освободить молекулы кислорода [1]. Экспериментально, П.Якобсом и Г.Пирсоном [1] установлено, что чистый ПХА (без горюче-связующей матрицы и дополнительных катализаторов горения) – дисперсное монотопливо, способен к самоподдерживающемуся горению [3], реализуя механизм газификации и теплового воспламенения пограничного слоя, а также к устойчивой детонации, инициируемой ударом – скорость детонационной волны в монотопливе ПХА составляет 3400 м/с, избыточное давление на волновом фронте 5,64 ГПа [1].

Также экспериментально установлено, что процесс горения монотоплива ПХА не развивает требуемые энергетические характеристики штатных ракетных топлив – адиабатическую температуру T_r и скорость горения U_r , кислородный баланс продуктов сгорания K , удельный импульс $I_{уд}$ и др., и не применяется в качестве основного снаряжения современных РДТТ. В таблице 1 представлены основные значения энергетических характеристик монотоплива ПХА и аналогичных характеристик смеси ПХА + гидроксилсодержащий полибутадиен (НТРВ) при давлении ~ 7 МПа [1,4].

Таблица 1

Топливо	Состав	T_r , К	U_r , м/с	K ,%	$I_{уд}$, с	M , г/моль
Монотопливо	ПХА	1400	$\sim 0,01$	34	157	27,9
Смесь	ПХА+НТРВ	3000	$\sim 0,034$	–	240	–

Из анализа таблицы 1 следует, что введение в состав полимерного горючего компонента НТРВ (без дополнительных добавок катализаторов горения и нитраминов), в значительной

степени увеличило температуру и скорость горения монотоплива на основе ПХА. При этом, увеличение удельного импульса на 53% ставит данную рецептуру в один ряд с современными высокоэнергетическими аналогами ТРТ, применяемых в РДТТ. Отметим одну важную особенность воспламенения зарядов данного типа. Известно [1-3], что предвоспламенительный прогрев пограничного слоя монотоплива ПХА наряду с развиваемой баллистической мощностью, сопровождается высокоамплитудными переходными эндо- и экзотермическими процессами – фазовыми переходами 1 и 2 рода, в пограничном слое, что не наблюдается при воспламенении однородных, двухосновных топлив – баллиститов [1].

В таблице 2 приведены контрольные значения температуры T_S и тепловых эффектов эндо- и экзотермических преобразований Q_S твердой фазы монотоплива [1,2], а также расчетные значения удельной теплоемкости c_S [2] и адиабатической температуры горения Q_S/c_S [1,3] в период предвоспламенительного прогрева.

Таблица 2

№ точки	1	2	3	4	5
T_S , К	300	520	603	720	725
Q_S Дж/кг	$882 \cdot 10^3$	$797 \cdot 10^3$	$912 \cdot 10^3$	$1220 \cdot 10^3$	$890 \cdot 10^3$
c_S , Дж/кг·К	1146	1335	1407	1507	1512
Q_S/c_S , К	769,6	597	648,1	809,6	588,6

При этом, в окрестности эндотермического пика ($T_{S^*} = 511-518$ К) [1-3], скачком изменяется значение энергии активации E_S и плотность конденсированной фазы монотоплива ρ_S , что объясняется начальным выгоранием твердой фазы, изменением кристаллической структуры и активацией более медленной химической реакции. Так, при $T_S < T_{S^*}$, плотность $\rho_S = 1975$ кг/м³, после эндотермического пика, $\rho_S = 1711$ кг/м³. Энергия активации экзотермического разложения $E_S = 134$ кДж/моль, для этапа эндо термического распада, $E_S = 94,2$ кДж/моль [1-3]. Расчетные значения начальной температуры пламени монотоплива ПХА составляют 720-750 К.

Указанная неоднородность физико-химических характеристик монотоплива ПХА, а также проявление нелинейностей фазовых эндо- и экзотермических переходов (таблица 2) – 53,1% по тепловым эффектам и 35,7% по адиабатической температуре пламени неизбежно приводит к скачкообразным температурным $T_S(t)$ и концентрационным $m_S(t)$ зависимостям, а

также изменениям характера графика диффузионного слагаемого теплопроводности, регистрирующего процесс воспламенения.

На рисунках 1–3 приведены данные графические зависимости для начального сечения пограничного слоя монотоплива ПХА ($x = 0$): при $T_s(0) = 300$ К, $q(0) = 660$ кВт/м².

– температура, К

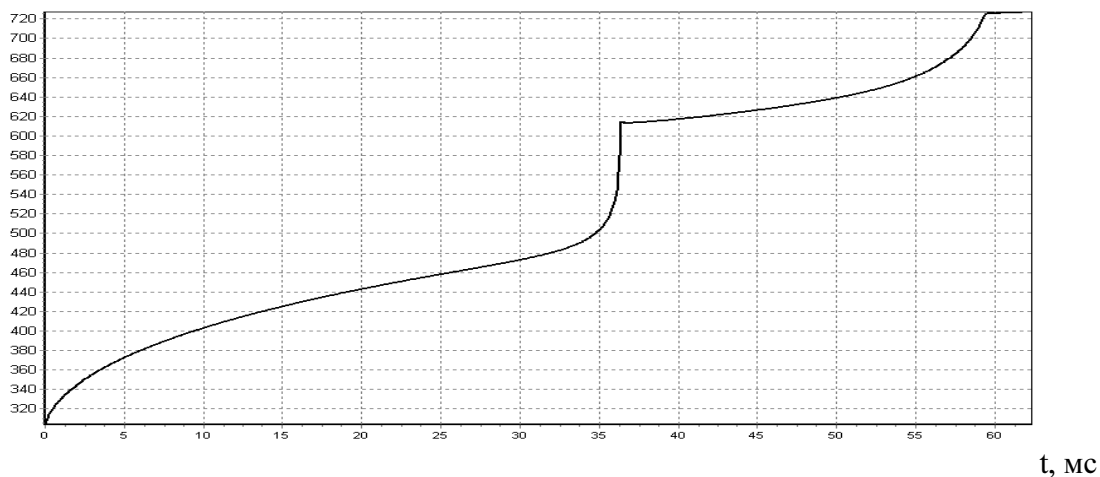


Рис.1.

– концентрация

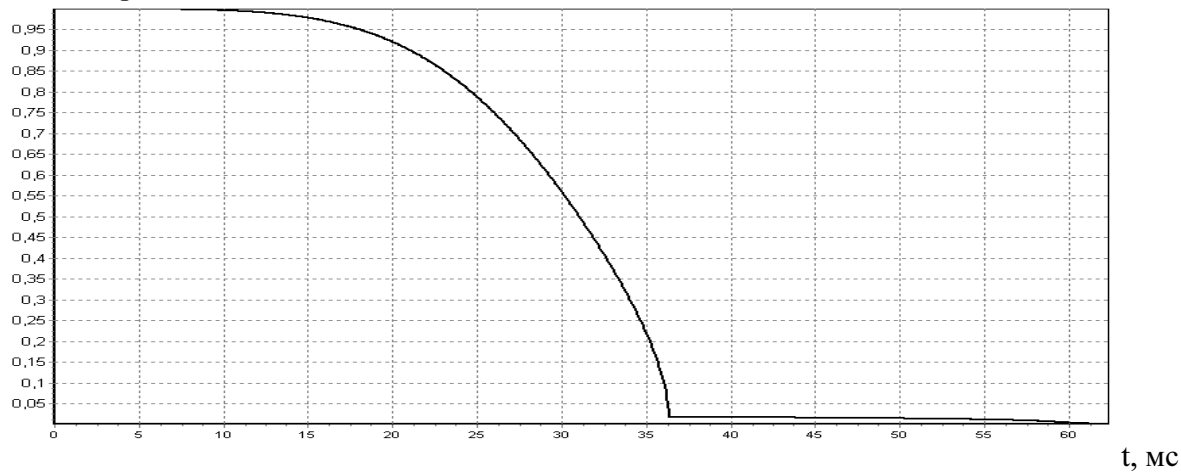
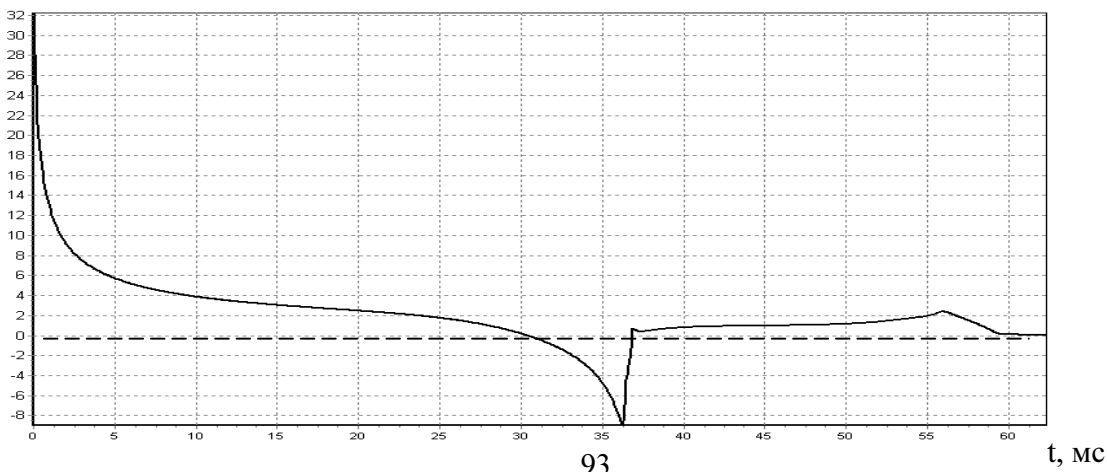


Рис. 2.

$\Lambda^2 T \times 10^3$, К/с



В рассматриваемой задаче определения условий зажигания монотоплива ПХА, на первом этапе, традиционно анализируются численные решения неоднородных дифференциальных уравнений теплопроводности (рис.1) и уравнение химической кинетики для концентрации твердой фазы пограничного слоя монотоплива (рис.2) с учетом неоднородности физико-химических характеристик ПХА, а также проявления скачкообразных нелинейностей фазовых эндо- и экзотермических переходов (таблица 2).

Для решения данных уравнений целесообразно использовать неявную схему прогонки А.А.Самарского с итерационной линеаризацией источникового слагаемого [5,6].

Очевидно, что об условиях зажигания монотоплива возможно судить по значениям вектора диффузионного потока – сложной, трехкомпонентной производной в составе уравнения теплопроводности.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(a_S(x, T_S) \cdot m_S(x, T_S) \cdot \frac{\partial T(x)}{\partial x} \right) = \nabla \cdot \nabla T = \nabla^2 T.$$

В сущности данная производная, по математическим понятиям механики сплошной среды представляет скалярную дивергенцию температуропроводности единицы концентрации на векторный температурный градиент. Предлагаемым критерием зажигания монотоплива является:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(a_S(x, T_S) \cdot m_S(x, T_S) \cdot \frac{\partial T(x)}{\partial x} \right) \leq 0.$$

Рассмотрим и проанализируем график зависимости данной производной во времени (рис.3). Начальное уменьшение 1–2 связано с адекватным снижением градиента температур (рис.1). В точке 2 градиент температуры равен нулю (рис.1), что сопровождается высокой скоростью выгорания концентрации без каких-либо скачкообразных изменений (рис.2), что, в свою очередь, приводит к изменению направления диффузионного вектора. Поток теплоотвода становится дополнительным источником энергии!

Таким образом, точка 2 показывает период и температуру первичного зажигания – развития самостоятельных, автокаталитических реакций, существующих за счет внутренних экзотермических источников. Точки 4 и 5 (рис.3) соответствуют завершению первичных реакций и частичному восстановлению диффузионного теплоотвода, что объясняется чрезвычайно медленным догоранием (рис.2). При этом, в точке 6 наблюдается вторичное зажигание с асимптотическим установлением режима реакции горения.

Таким образом, рассматриваемое монотопливо ПХА с учетом фазовых, физико-химических неоднородностей, при воспламенении обладает выраженным очагом автокаталитических реакций, соответствующим моменту времени скачка температуры. Период времени между первичным и вторичным зажиганием составляет 27 мс. Именно на данном интервале происходит внутреннее перераспределение энергии, аномальный срыв горения, пиролиз, вспышка и т.п. В практических условиях такая временная задержка при воспламенении монотоплива приведет к возникновению неустойчивого (колебательного) горения [1].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.Кубота. Ракетные топлива и взрывчатые вещества./ Перевод отдельных глав на правах рукописи./ Пер. с англ. Г.В.Куценко. Пермь: НИИПМ, 2003, 255 с.
- [2] С.А.Рашковский. Дисс. на соиск. уч. степ. док. физ.-мат. наук. М.: ИПМех РАН, 2004, 428 с.
- [3] Я.Б.Зельдович, Г.И.Баренблатт, В.Б.Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.:Наука, 1980, 478 с.
- [4] В.Н.Попок, Н.И.Попок, Л.А.Савельева и др. Влияние ультрадисперсных порошков на горение конденсированных систем на основе перхлората аммония. – Ползуновский сборник, № 3, 2007, 91-97.
- [5] А.А.Самарский. Теория разностных схем. М.:Наука, 1983, 656 с.
- [6] А.И.Лобанов, И.Б.Петров, Т.К.Старожилова. Вычислительные методы для анализа сложных динамических систем. М.: МФТИ, 2002, 154 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОНВЕКТИВНОГО ГАЗОТВОДА ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ГАЗИФИЦИРУЮЩЕГО СЛОЯ ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ВЯЗКОСТИ КОМПОНЕНТОВ

А.В.Михайлов

Тульский государственный университет, Тула, пр.Ленина, 92, 300600, Россия.
mikh74@rambler.ru

Рассмотрим систему нелинейных алгебраических уравнений (СНАУ) [1,2], определяющую краевые (газодинамические) условия сопряженного физико-химического процесса газификации – динамического формирования области пламенных реакций и горения баллиститного топлива, модифицированную учетом динамической вязкости образуемых газообразных компонентов. Данный учет представляет собой сложную математическую операцию, связанную с рассмотрением осевого компонента тензора вязких напряжений в газовой фазе, исключаемую в известных моделях, основанных на известном подходе Л.Эйлера. При этом, очевидно, что данный учет значительно корректирует скорость и параметры состояния газа в окрестности газифицирующего топлива [1].

Математически, СНАУ представляет собой систему балансовых соотношений, определяемых фундаментальными законами сохранения массы, неразрывности потоков концентраций, количества движения (импульса) и энергии [2]. Причем, для рассматриваемых объектов – твердых топлив с конвективно-диффузионным горением пограничного слоя, интенсивными экзотермическими реакциями, законы сохранения массы и энергии существенно усложняются содержанием специфичных кинетических слагаемых. Численным и аналитическим методам решения СНАУ посвящен целый раздел прикладной математики [3].

Из упомянутых четырех уравнений, только два являются нелинейно-зависимыми. Уравнение сохранения энергии, в классическом виде, не зависит от импульса и концентрации, включает частные производные тепловых потоков со стороны реагирующей твердой фазы и газа. Определение теплового градиента и значения температуры в слое газовой фазы $0+\Delta x$ по распределениям температуры и градиенту в слое конденсированной фазы $0-\Delta x$ с учетом мощности экзотермических источников, не вызывает существенных затруднений [1].

При этом, важно отметить, что и определение самой функции температуры газа, и определение ее первой производной по координате (линейного градиента) являются необходимыми и достаточными для постановки граничных условий для параболического

уравнения теплопроводности в газовой фазе – дифференциальной формы 2-го порядка. Также необходимо отметить важность определения функции скорости W_g и концентрации c_γ для каждого γ -компонента реагирующей смеси, а также их линейных градиентов для замыкания системы дифференциальных уравнений в форме Навье-Стокса [4].

В работе предложена модифицированная система нелинейно-зависимых уравнений – законов сохранения массы и закона сохранения импульса:

$$\begin{cases} \rho_g \cdot W_g = \tilde{c}_s \cdot \sum_{\gamma} R_{\gamma}^s \\ \rho_g \cdot W_g^2 - \frac{4}{3} \cdot \frac{\partial(\mu_g W_g)}{\partial x} = \rho_g \cdot T_g \cdot \frac{R}{M_g} - \Delta p \end{cases} \quad (1)$$

Введем обозначения переменных в (1): $\rho_g = F_1$, $W_g = F_2$, преобразуем (1) к виду:

$$\begin{cases} F_1 \cdot F_2 = C_1 \\ F_1 \cdot F_2^2 - \frac{4}{3} \cdot \frac{\partial(\mu_g F_2)}{\partial x} = F_1 \cdot C_3 - C_4 \end{cases} \quad (2)$$

Из второго уравнения системы (2) получаем обыкновенное дифференциальное уравнение 1-го порядка относительно градиента скорости конвективного газоотвода.

$$\mu_g \frac{\partial W_g}{\partial x} + W_g \frac{\partial \mu_g}{\partial T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x} = \frac{3}{4} \cdot \left[\frac{\left(\tilde{c}_s \sum_{\gamma} R_{\gamma}^s \right)^2}{\rho_g} - \rho_g \cdot \frac{T_g R}{M_g} + \Delta p \right] \quad (3)$$

Дифференцировать динамическую вязкость в (3) лучше по независимому параметру, например по температуре, чем по зависимой координате.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.В.Алексеев. Пограничный слой с химическими реакциями. М.:ВЦ АН СССР, 1967
- [2] Б.В.Алексеев, А.М.Гришин. Физическая газодинамика реагирующих сред. М., 1985.
- [3] В.М.Вержбицкий. Численные методы. Линейная алгебра и системы нелинейных уравнений. М.: 2000, 266 с.
- [4] А.А.Самарский, А.П.Михайлов. Математическое моделирование: идеи, методы, примеры. М.: Физматлит, 2005, 320 с.

MICROWAVE-ASSISTED COMBUSTION SYNTHESIS OF TiC SKELETON FOR COMPOSITE REINFORCING

K. Naplocha*, K. Granat

Wroclaw University of Technology, Wyb. Wyspianskiego 27, Wroclaw, 50-370 Poland

* krzysztof.naplocha@pwr.wroc.pl

Microwaves as a nonionizing electromagnetic radiation can be successfully used in selective heating of metallic and ceramic materials. As compared to conventional heating proceeds in materials with reverse thermal gradient reducing microstructural coarsening or porosity of sintered minerals [1]. Depending on the absorption mechanism materials can be classified into dielectric and conductive loss types. Graphite is treated as dielectric material and its absorption ability could be improved by mechanical milling [2]. In non-ferromagnetic metals (Ti) microwave interaction is restricted to surface only and relate to eddy current induced by microwave field (the magnetic component). In typical single mode reactor the energy transmitted from the magnetron through a transmission line is absorbed by material precisely positioned in applicator for optimum coupling of microwave energy. Field components of the electromagnetic radiation can be separated as the node of an electric and magnetic field. Metallic particles, in the contrary to graphite, are heated more efficiently in the node of magnetic field [3, 4].

In this study processed material includes differently absorbing microwave and changing their properties during combustion synthesis. Ti and C powder (–325 mesh) with stoichiometric ratio 1 : 1 were comminuted in a ball mill for 6–14 h. Next cold isostatically pressed under 500 MPa to 3mm height disks. The specially designed single mode microwave reactor comprised standard waveguide with built in quartz tube heating chamber and magnetron with adjustable 0–900 W power. Temperature was recorded by a pyrometer with spot dia. 0.6 mm. Disks were heated-up in microwave field to preheat and ignite combustion synthesis. Finally produced porous TiC skeletons were infiltrated with AlSi11 aluminium alloy by direct squeeze casting under 100 MPa pressure.

Effect of milling time and microwave power on synthesis course was investigated and controlled in order to moderate reaction and produce porous skeleton. XRD analysis of mixture after milling confirmed no reaction and the presence of the starting powder. Ignition of disc sample prepared from powder milled less than 6 h was impossible. Similarly, when magnetron was supplied with 200–300 W power reaction can not start. On the other hand, using of high microwave energy (600

W) resulted in explosive mode of combustion synthesis. Depending on the process parameters synthesis begins immediately, when power was turn on, or with overheating period preceding ignition. Positioned vertically disc coincided with the node of electric field in a standing wave. Though, specimens were heated-up in their entire volume, due to concentration of microwaves on the disk edge, synthesis started at its top wall and passed along with a typical propagation front. Maximum temperature of synthesis detected by pyrometer, on the external surface of specimen, ranged from 1900–2300°C. Usually high temperature resulted in vigorous synthesis and destruction of skeleton structure of product. At proper conditions structure reveals interconnected pores between plates with spotted globules of TiC compound, see Fig. 1a. Phase XRD analysis showed completely processed powder substrates and only TiC was detected. When synthesis was performed with long overheating period in carbide structure numerous close pores were observed. After infiltration even under high pressure porosities in composite microstructure are created, see Fig. 1b. Unfortunately, interface between TiC and reinforcement were developed without porosities or chemical reaction products. Produced composite materials reveal good hardness and excellent wear properties.

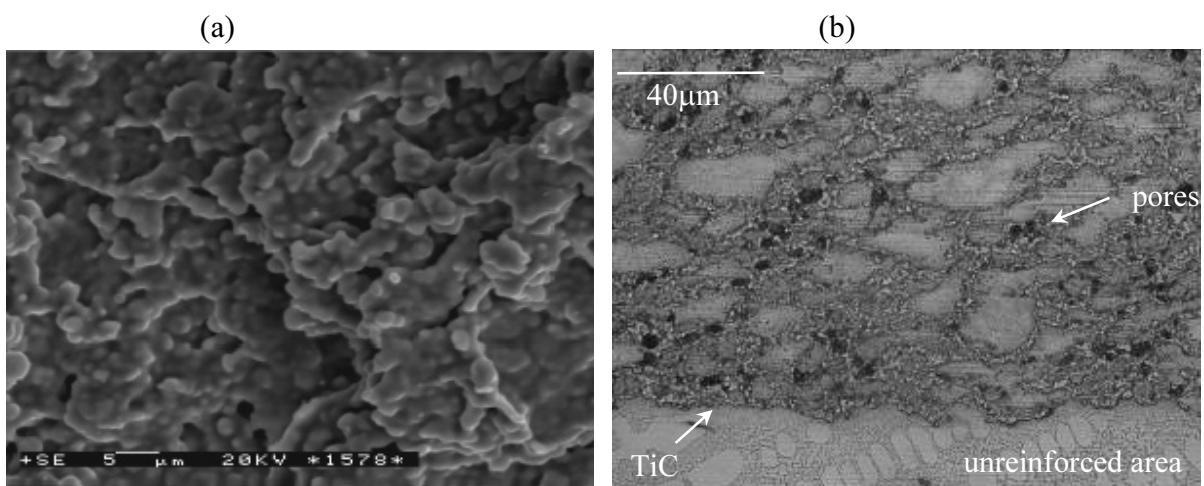


Fig. 1. Fracture of TiC skeleton (a) and reinforced with it siluminum-based composite (b)

REFERENCES

- [1] P. Mishra, G. Sethi, A. Upadhyaya, *Metall. Mater. Trans. B*, 37, (2006) 839–845.
- [2] Y. Fana, H. Yang, M. Li, G. Zou, *Mater. Chem. Phys.*, 115, (2009) 696–698.
- [3] M. Ignatenko, M. Tanaka, *Physica B: Condens. Matter*, 405, (2010) 352–358.
- [4] K. Rybakov, V. Semenov, *Radiophys. Quant. Electron.*, 48, (2005) 888–895.

GEOTHERMAL R&D AIDED BY SHS-RELATED TECHNOLOGIES

O. Odawara

Tokyo Institute of Technology, J2-48, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8502 Japan
odawara.o.aa@m.titech.ac.jp

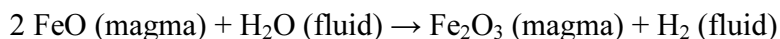
Geothermal energy has a forecasted potential more than 20 GW years of energy capacity and lower temperature (<423 K) resources have been estimated to exist around 10 GW in Japan. Geothermal energy has been first developed through the name of “Sun-shine Projects”, which has realized the installed capacity of 0.533 GW with 17 sites. The development of these resources requires a wide range of cost-effective and reliable materials, especially as in Japan where most of geothermal resources are liquid-dominated type which usually contain various impurities and therefore more corrosive in low pH condition than vapor-dominated type.

In the development of deeper geothermal resources (3 km – 4 km in depth) for establishing larger-scaled geothermal electric power plants, it has been one of the important factors to select superior materials against such conditions as high-salinity and low pH fluid at high temperatures and with high-speed flow. In these conditions, the particular concern is the selection of material for well casings and pipings to handle brine, steam, and brine/steam mixtures.

To establish the suitable assessment for the utilization of deeper geothermal resources, several material tests have been performed at condition of much higher fluid velocity, for which a field test apparatus has been constructed at ONIKOBE. With the apparatus, erosion-corrosion tests have been carried out in the conditions of high velocity (100 m/s) and various acidities (pH 2.0–4.5) of two phase flows.

With the aid of an SHS technology of the “centrifugal-thermite process”, metal-ceramic composite pipe has been developed and tested at the ONIKOBE field test site. The resistance of the C-T pipe against abrasion has been also investigated through the abrasion test with SiO₂ slurry flowing for 900 h and the air blust test with SiC powder. As a result, the corrosion resistance of the present pipe is remarkably higher compared to the noble stainless steels against the corrosion conditions of higher concentration of hydrochloric or sulfuric acid solution at 353 K, and the abrasion loss of the metal-ceramic composite pipe is less than one tenth of that of mild steels and it shows higher resistance even compared to other ceramics such as 97% sintered Al₂O₃ and Al₂O₃–ZrO₂ ceramics, which have made the developed pipe great advantages in corrosion and abrasion resistance compared to iron based metallic ones.

Geothermal R&D on “natural volcanic occurrence of hydrogen (fuel production from magma)” would relate with an SHS technology principally on the reducing action of basaltic magma on injected water, which chemical interaction causes the oxidation of ferrous components in the basalt and the production of hydrogen:



Fresh basaltic lava contains on the order of 10 weight percent ferrous oxide (FeO) and 1 to 2 weight percent ferric oxide (Fe₂O₃). These components are present as dissolved constituents within the silicate melt and in minerals (e.g., olivine, pyroxene, magnetite) suspended in the magma. The predominance of ferrous over ferric oxide in basaltic magma is in large part responsible for the reported concentrations of hydrogen and carbon monoxide observed in the above volcanic gas collections. The oxygen fugacity of basaltic lava has been measured as a function of temperature in the field on cooling lava and in the laboratory on basalt samples raised to magmatic temperatures. Oxygen fugacities of basaltic lavas have also been inferred from the compositions of coexisting mineral phases. As a whole, the oxygen fugacity of basaltic lava can be closely simulated by various solid assemblages, that is, mixtures of certain solids at temperatures and pressures of magmatic environments develop oxygen fugacities characteristic of those determined for basaltic lavas.

REFERENCE

- [1] C.J.M. Northrup, Jr., T.M. Gerlach, P.J. Modreski, J.K. Galt, SAND77-0509 (June 1977).

SYNTHESIS OF GRADED MATERIALS IN THE Ti–Al SYSTEM CONTAINING NANOSTRUCTURED LAYER

G. Oniashvili, G. Tavadze

F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science
oniash@gtu.ge

Notwithstanding the extreme diversity of combustion synthesis methods the developed SHS coupled with thermal explosion is proving useful regarding the alloys based on titanium aluminides. Conventional production methods are restrained by the lack of effective and inexpensive production technologies. We are first proposing two technologies of fabrication of single-phase (by means of X-ray diffractometry) components made from Ti–Al compounds, which are compacted and pore-free. These technologies are performed in two modes: combustion and thermal explosion with the subsequent compacting of the synthesized product. In order to realize synthesis in a thermal explosion mode in Ti–Al system, we used high exothermic charge (TiB). As a result we obtained graded material where one layer is intermetallic of Ti–Al system and the second layer is TiB_{0.6}. The material has fine microstructure, and in particular cases even nano-structure, which makes them very attractive because of expected increase in strength and plastic characteristics of the material. Because of peculiarities of Ti–Al compound formation in the developed equipment of SHS in the mode of thermal explosion, at first stage of the process the starting materials (Ti and Al) are pressed at 0.25–2 kbar (depending on the end product Ti₃Al, TiAl₃, TiAl). After heating to definite temperature with the definite rate of heating (different for different phases, Ti₃Al, TiAl₃ and TiAl), the synthesis in the mode of combustion or thermal explosion with subsequent compacting takes place. After the synthesis of the compounds in the mode of thermal explosion, a compacting at high temperature, 1300–1600°C is performed (depending on the end product, Ti₃Al, TiAl₃, TiAl). This causes plastic deformation of dislocation structure and formation of new grain boundaries, resulting in grain size refinement and formation of very fine microstructure with the dimensions, ~80 nm. The above leads to the conclusion that the developed technology makes it possible to produce nanostructure single-phase Ti–Al intermetalides.

GAS-TRANSPORT REACTIONS IN MECHANOACTIVATED Cr–B AND Ti–Cr–B SYSTEMS

E.I. Patsera *, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, A.S. Rogachev, N.A. Kochetov

National University of Science and Technology MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia
*patsera_yevgeniy@mail.ru

At the present time, much interest is drawn to the borides of transition metals because of their unique mechanical, physical, and chemical properties. Borides are being used in nuclear and chemical industries, in structural ceramics, abrasives, wear-resistant materials, and protective coatings. The main problem that restricts wide application of these materials is a high production cost.

Investigation of structure formation during combustion of Cr–B, Ti–Cr–B mixtures and their composites was reported for both pre-mechanically activated (MA) and non-activated blends.

MA of powders was carried out in a planetary ball mill AIR-0.015 with a centripetal acceleration of 250 m/s^2 at a ball/mill ratio of 10 : 1. Heat of formation of borides was determined with a high-speed calorimeter BKS-4. The effect of initial temperature T_0 on the combustion temperature T_c was detected using a W–Re thermocouple. The burning velocity U_c was inferred from video records.

In the MA mixtures is possible to implement SHS at $T_0 = 300 \text{ K}$; for the Cr–29.4%B blends with $\tau_{\text{MA}} = 1 \text{ min}$, this is possible only at $T_0 = 525 \text{ K}$; and in the non-activated Ti–10% Cr–12.6% B, Ti–20% Cr–11.2% B, Ti–30%Cr–9.8% B, and Ti–40%Cr–8.4% B mixtures, it is possible only at $T_0 = 393, 494, 523, \text{ and } 653 \text{ K}$, respectively. For all MA compositions and $T_0 > 530\text{--}540 \text{ K}$, the combustion sources are formed throughout the sample volume (combustion is similar to explosion) and their motion is chaotic. For activated Cr–B and Ti–Cr–B charges, the combustion rate is higher at the same initial temperature compared to non-activated charges. For example, for the Cr–29.8% B mixture, $T_0 = 525 \text{ K}$, $U_c = 1.8 \text{ mm/s}$ at $\tau_{\text{MA}} = 1 \text{ min}$ and 8.7 mm/s for $\tau_{\text{MA}} = 21 \text{ min}$.

For all compositions the relation of burning velocity of the initial temperature has a linear function, as well as the fact that in a certain range then the combustion temperature T_c depends only slightly. For all samples, except for Ti–10% Cr–12% B, the combustion temperature is below the melting point of the components. Investigation of possible reactions showed that the combustion process goes through the gas phase with the formation of volatile B_2O_2 , and transfer it to the surface of metal particles, where the interaction of B_2O_2 with Me results in formation of the boride and B_2O_3 [1, 2] Since the gas transport is weakly activated process, the dependence of T_c is very weak.

Investigated were the features of phase formation in the Ti–Cr–B system. It is shown that an increase in the Cr content of the alloys leads to disappearance of TiB and appearance of Ti_2CrB_2 . The formation of previously unknown ternary compounds Cr_4Ti_9B and Ti_2CrB_2 was observed in the Ti–Cr–B system.

Synthesized were the samples 125 mm in diameter. Their residual porosity was lower comparison with Cr–. The samples have high HV hardness (up to 16.1 GPa) and thermal stability (up to 1273 K). For the Ti–40% Cr–B system, τ was 60 h, which can also be caused by low porosity (2.2%) and high chromium content. Oxidation follows the parabolic law, when the growth of the oxide film is limited by the diffusion of oxygen through the oxide layer.

REFERENCES

- [1] E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, et al., *Int. J. SHS*, 17, (2008) 189.
- [2] E.N. Eremina, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, et al., *Khim. Interesakh Ustoich. Razvit.*, 13, (2005) 197.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ НИТРАТОВ И ХЛОРИДОВ МЕТИЛОЛНИТРАМИНОВ

Н.Ф. Пятаков*, И.Б. Вьюнова, С.С. Новиков

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,
e-mail: tat50807836@yandex.ru

В литературе [1] отмечено, что алифатические нитроспирты при обработке азотной кислотой в присутствии кислорода превращаются в соответствующие нитраты, которые могут быть использованы в качестве взрывчатых веществ. Анализ литературных данных показывает, что хлортринитробензол (ХТНБ) горит медленнее негалогенированного вещества – тринитробензола (ТНБ). Представляет интерес изучить аналоги β -нитроспиртов и галоиднитроароматических соединений в ряду полинитроаминалканов.

В данной работе показано, что введение кислородсодержащих групп [2], в частности нитроксильной (нитратной, $-\text{ONO}_2$) в структуры молекул алкилнитраминов значительно повышает их взрывчатые свойства и улучшает характеристики их горения. Наибольшими скоростями горения обладают динитраты, содержащие 3 и 4 нитраминные группы, не уступающие по мощности и скоростям горения своим циклическим аналогам, штатным ВВ: гексогену и октогену. Введение в структуру линейных метилнитраминов галоида (хлора) понижает температуру плавления и их чувствительность к удару, а также мощность ВВ и скорость горения.

Для нитратов свойственна высокая чувствительность к удару по сравнению с гексогеном и октогеном. По частоте взрывов, определенной копровым методом на приборе №1, исследованные нитраты имеют 100% чувствительность, измеренную методом регистрации кривых напряжения. Они имели следующие значения критических давлений: вещество Н-3, $\text{O}_2\text{NO}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3\text{CH}_3$, нитроксимтил(метил)диметилентринитрамин, $P_{\text{кр}}=5,6$ кбар (чем больше значение давления тем ниже чувствительность), вещество ДН-3, $\text{O}_2\text{NO}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, бис(нитроксиметил)диметилентринитрамин, $P_{\text{кр}} = 4,8$ кбар, вещество ДН-4, $\text{O}_2\text{NO}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4\text{CH}_2\text{ONO}_2$, бис(нитроксиметил)триметилентетранитрамин, $P_{\text{кр}} = 4,2$ кбар. Гексоген имеет $P_{\text{кр}} = 7,1$ кбар, октоген – 6,7 кбар. Соответственно, их взрывчатые свойства отличаются, но не так резко.

Скорости горения нитратов значительно выше, чем штатные ВВ. ДН-3 при 100 атм имеет линейную скорость горения $U_{\text{л}100} = 23$ мм/сек, гексоген – 17,8 мм/сек; ДН-4 имеет $U_{\text{л}100} = 24$ мм/сек, октоген – 12,2 мм/сек. Показатель степени в законе скорости горения $v = 0,7$ и для

гексогена $\nu = 0,7$; $\nu = 0,75$ для ДН-4 и октогена. Подтверждается установленная ранее [2] закономерность: линейный развернутый гексоген и октоген имеют практически равные $\nu = 0,7$ и $0,75$, соответственно, а также соизмеримые с предыдущими линейными аналогами алкилнитраминами, ТРИС и ТЕТРА, и исходными ацетатами, ДА-3 и ДА-4 [3]. Минимальное давление, начиная с которого наблюдается устойчивое горение, у всех нитратов одинаково, $P_{\text{мин}} = 1$ атм.

Среди общих закономерностей горения исследованных хлорметилнитраминов можно отметить следующие. Минимальные значения давления, начиная с которых наблюдается устойчивое горение, для аналогов нитратов, Х-3, $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3\text{CH}_3$, хлорметил(метил)диметилентринитамин, ДХ-3, $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$, ди(хлорметил)диметилентринитамин, и ДХ-4, $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$, ди(хлорметил)триметилентетранитрамин близки и лежат в диапазоне 5–10 атм.

Значение показателя степени в законе скорости горения для двух исследованных хлорметилнитраминов совпадают и равны 0,7. Значения ν для ДХ-4 равно 0,75. Значения скорости горения при $P = 100$ атм близки и составляют для соединений с тремя нитраминными группами 6 и 7 мм/сек, что значительно меньше скорости горения вещества ТРИС, для которого $U_{\text{л}100} = 8,5$ мм/сек, а для ДХ-4 и ТЕТРА они совпадают, 7,3 мм/сек. Учитывая, что при давлениях выше 100 атм скорость горения ДХ-4 увеличивается, то следует отметить, что введение хлора в молекулу нитраминов, содержащих три и четыре нитраминные группы, понижает их скорость горения.

Синтез нитратов и хлоридов осуществлялся действием, соответственно, азотной кислоты и сухим HCl на ацетоксиметилнитрамины предпочтительно в галоидалканах.

Проведены расчеты и экспериментально определены ряд основных макромолекулярных характеристик нитраминов, в том числе теплоты взрывчатого превращения и скорости детонации. При исследовании скорости горения использовались цилиндрические образцы (заряды) диаметром 5 мм. Сжигание проводилось в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при варьировании давлений в диапазоне 1–150 атм. Отмечена корреляция взрывчатых свойств: чувствительности к удару, теплоты взрыва и скорости горения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Швехгеймер Г.А., Пятаков Н.Ф., Новиков С.С., *Усп. химии*, 28 (4) 495.
- [2] Пятаков Н.Ф., Вьюнова И.Б., Новиков С.С., *Хим. физика*, 27 (12) 46–51.

ANALYSIS OF TOMSK-7 ACCIDENTS REASONS

A.V. Rodin¹, E.V. Belova*¹, E.R. Nazin², I.G. Tananaev¹, B.F. Myasoedov¹

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

² Scientific and Engineering Center for Nuclear and Radiation Safety

* bl174@bk.ru

On the radiochemical plant at the Siberian Chemical Combine in the apparatus of the solutions preparation to further processing capacity of 31 m³ have occurred the explosion, which destroyed the device. In the apparatus for a long time there were about 4 m³ of solution containing 30 g/l of uranyl nitrate and HNO₃ with the concentration of 1.5 mole/l. It is believed that the solution was between 150 and 500 liters of the organic phase, qualitative and quantitative composition is unknown. In general, the plant used as an extractant 30% solution of TBP in the diluent AJ-3, which in addition to saturated hydrocarbons contained 51% cyclic paraffins and 2% aromatic hydrocarbons. But most likely, the organic phase in the device contained degradation products of the extractant.

The apparatus has received two portions of the solution after evaporation, containing 440 g/l of uranyl nitrate and 0.5 mole/l HNO₃, first 12 m³, and then 7.5 m³, and the latter portion of the solution arrived an hour before the filing of the apparatus 14.2 mole/l HNO₃. Evaporated solutions could have a temperature of from 105 to 120°C, and also contain TBP and its degradation products. Cold 14.2 mole/l nitric acid was added on top of the solution without stirring. After 85 minutes after submitting HNO₃ there were seen oxides of nitrogen coming out of smokestacks (and perhaps earlier) and simultaneously recorded by the operator of the apparatus pressure 0.15 atm. After 10 minutes the pressure in the apparatus reached 5.4 atm, and after 3 minutes the explosion occurred. Attempts to relieve the pressure were failed.

Both before and after the accident at Tomsk-7, we carried out experimental investigations of thermal stability of the extraction systems. The main results are as follows.

Heating two-phase mixtures of TBP and its solutions in a diluent with nitric acid concentration up to 12 mole/l up to the boiling temperatures of water phase is accompanied by gassing without exothermic effects. When heated, the extractant with the extracted HNO₃ gas release is accompanied by several weak exothermic process at temperatures of about 90 and 128°C with the heating of the extractant at 10–20°C, thermal explosions were absent.

The condition of thermal explosion in a one-and two-phase mixtures of extractants with nitric acid, is the heating of extractant to the critical (we call them starting) temperature at a pressure above atmospheric pressure, i.e. in closed vessels or with little removal from the vessel of gaseous products.

Obviously, this was done in the accident. Questions arise - how the apparatus was hermetically sealed and by what means the extractant was heated up to start temperature of thermal explosion.

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ НАНОМИРА – НОВАЯ СТРАНИЦА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.Я. Шевченко

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, 199034, РФ
shevchenko@isc.nw.ru

Наномир – это часть пространства, в котором из атомов путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое. Фундаментальной характеристикой вещества является его структура. По определению *структура* (строение, расположение, порядок) – это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, то есть сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях.

Это определение вводит в мир структурной химии геометрию как мероопределение пространства. Нужно подчеркнуть, что и постановка задачи и ее решение давно (сотни лет назад) представлены математиками, и это научное богатство использовано нами едва ли на десять процентов. Известна задача И. Кеплера о плотнейшей упаковке одинаковых шаров (1611 год). Д. Гильберт в 1900 году определил проблему (№ 18) о заполнении пространства конгруэнтными многогранниками. Он, в частности, писал: Я укажу здесь на связанный с этим вопрос, важный для теории чисел, а, возможно, полезный в будущем даже для физики и химии: как можно наиболее плотным образом расположить в пространстве бесконечное множество одинаковых тел заданной формы, например шаров заданного радиуса или правильных тетраэдров с данным ребром (или в предписанном положении), то есть расположить так, чтобы отношение заполненной части пространства к незаполненной было по возможности наибольшим.

Разумеется, все эти проблемы связаны с химией, так как кристаллографы исследуют трехмерное пространство, однако нам кажется, что указанные выше проблемы переведут кристаллографию в n -мерный аналог. Недавние открытия квазикристаллов позволяют их рассматривать как объекты на 4-, 6- и 8-мерных решетках. Размещая в n -мерном пространстве в определенном порядке некие точки, мы тем самым по их взаиморасположению определяем дальнейшие пути самоорганизации системы, используя чисто геометрические операции. **Таким образом, смыкаются информатика и строение.** Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата в более сложные по иерархии структуры, вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми шарами, а молекулы – многогранниками более сложной формы и рассматривать упаковку таких шаров или многогранников. Формально-геометрическое рассмотрение – это исследование их формы и симметрии и их связь с пространственной симметрией кристалла.

Как же связана химическая формула вещества с его строением? Во многих случаях атомы объединяются в некоторые устойчивые группировки, которые сохраняются и в кристалле как целое, и тогда эти группировки удобно и закономерно рассматривать как структурные единицы кристаллов. Удалось построить несколько важных простых групп, рассматривая множество всех жестких вращений и отражений решетки Лича, оставляющих неподвижным некоторый центральный шар и переставляющих окружающие его шары. Это множество операций называют группой асимметрии данной упаковки.

Группа симметрии Лича имеет порядок, то есть число элементов симметрии, около $8 \cdot 10^{18}$. Одна из последних конечных простых групп оказалась еще больше группы Конвея и была прозвана "монстром". Число элементов этой группы составляет порядка $8 \cdot 10^{53}$. Из этого рассмотрения следует, что возможное число химических веществ весьма велико (практически бесконечно). Таким образом, полно игрушек не на полу комнаты (известное выражение Р. Фейнмана), а в решетке корней E_8 . **Это кладовая природы.**

Понятие оптимальности исходит из теории вариационного исчисления. В 1744 году П. Мопертюи выдвинул принцип наименьшего действия, согласно которому количество действия, "которое допускает произведенное изменение, является наименьшим возможным." Мы также будем рассматривать абсолютный минимум, хотя некоторые частицы могут застрять в локальном минимуме. Эта задача является фундаментальной проблемой экстремальной геометрии, если она решается в пространстве произвольной размерности и произвольной потенциальной функции.

Два теоретических приближения, вместе или отдельно, используются для квазипериодического заполнения пространства. В концепции "укладки строительных блоков" используются два ромбоэдра, которые заполняются атомами, как в концепции "элементарной ячейки" для периодических структур. Было также предложено, что квазипериодические укладки можно рассматривать как проекции периодических решеток (например, кубических) из пространств высшей размерности.

Другое приближение, развиваемое нами, основано на концепции нанокластеров атомов (фундаментальных конфигураций), связанных тем или иным образом, для построения структур, обычно, икосаэдрической или декагональной симметрии. Попытки построить модели регулярных структур различных химических веществ привели к появлению большого числа структурных многогранников и кластеров – Frank 1952, Bernal 1959, Kasper 1959, Mackay 1977, Gaskell 1978, Egami 1984, Miracle 2003, Ma 2006, кластеры: Bergman, Kuo и Tsai. Все они являются производными от фундаментальных конфигураций. Совсем недавно

обнаружен в интерметаллидах еще один кластер (Vlatov 2009). Развитые представления значительно расширяют поле деятельности классической кристаллографии, позволяя рассматривать не только новые объекты исследования, но и их количественные характеристики.

В заключении считаем необходимым привести сводку результатов, которые оказались настолько необычными, что позволили говорить о существовании наномира, "пятом" состоянии вещества. Структурная общность в наносостоянии биологических, органических и неорганических веществ снимает ограничения на взаимодействие между ними. Мы назвали это явление конвергенцией, что, в сущности, свидетельствует в пользу гипотезы о единой картине происхождения вещества, живого или неживого.

Исследования особенностей наносостояния позволило сделать заключение о его структурном многообразии, так как формирование структуры ограничивается только геометрическими законами пространства, и как следствие этого наблюдается неравновесность, когерентность, фрагментарность, обобщенная симметрия и иерархия. Эти свойства определяют локальный характер формирования наночастиц, подтверждает концепцию "строительных блоков" – фундаментальных конфигураций, и, следовательно, необходимость использования пространства высших размерностей для описания различных наночастиц – двуокиси циркония, гигантского кластера Pd_{561} , икосаэдрических кеплератов Мюллера, алмазов, вирусов и т. п. Эти результаты позволили сформулировать геометрические принципы самоорганизации наночастиц и дать определение понятия "наномир". Кстати, это слово было предложено нами впервые в 1999 году.

Развивая идею А. Маккея о связи структуры и информации, мы оценили возможности использования клеточного автомата в комбинации с фундаментальными конфигурациями и показали плодотворность такого подхода к минералам типа паулингита (этот минерал выбран, как объект исторического вопроса А. Маккея – "Где гены в паулингите?"). Огромный шаг вперед сделан в теоретических представлениях об образовании интерметаллидов – предмет исследований таких замечательных кристаллохимиков как С. Самсон, Р. Паулинг, Р. Хоффман, С. Андерссон. Кластер $NaCd_2$ содержит в элементарной ячейке более 1200 атомов. Визуализированы структуры более 1500 кластеров. Полученные результаты дают основание определить наномир как часть пространства, где формируется химическое вещество.

Мы можем теперь указать главную задачу 21 века для химии. Если физики исследуют вопрос о том, как произошла Вселенная, биологи – как произошла жизнь, то химики должны определить, как произошло вещество (химическое). Место, где оно формируется, мы знаем – это наномир.

ЯЧЕИСТЫЕ РЕЖИМЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД С ТВЕРДЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ (ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ)

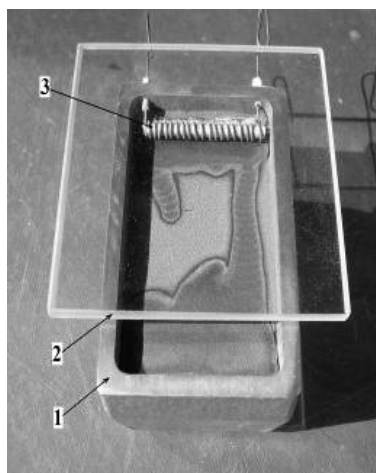
К.Г. Шкадинский^{*2}, С.В. Костин¹, П.М. Кришеник¹, Н.И. Озерковская¹, А.Н. Фирсов²

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

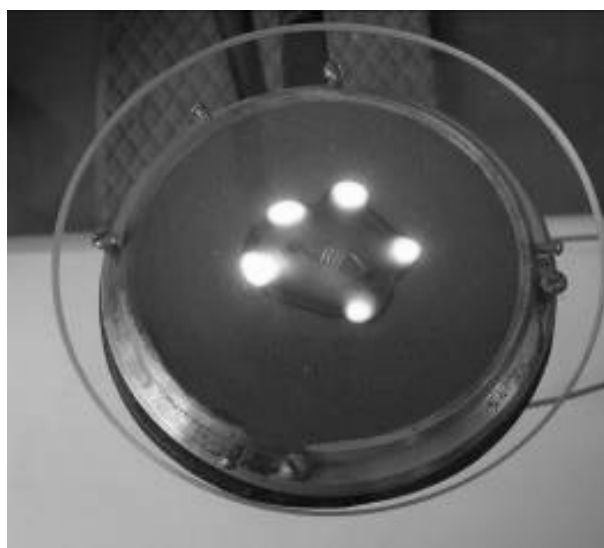
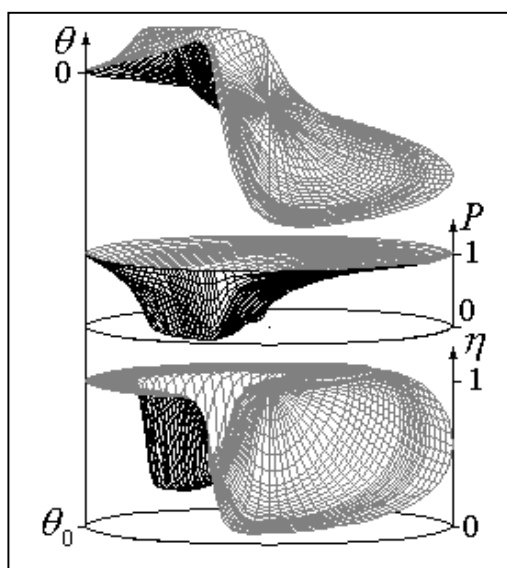
² Институт проблем химической физики РАН

*shkad@ich.ac.ru

Фильтрационное горение пористых высокоэнергетических составов, взаимодействующих с активными газовыми реагентами, используются в высокотемпературном синтезе конструкционных материалов. Без дополнительного подвода тепла извне, можно организовать процесс, достигающий нескольких тысяч градусов и получать стойкие, тугоплавкие материалы и изделия из них. При внешней простоте процесса, осуществление качественного синтеза возможно при глубоком понимании макрокинетики процесса и возможностей управления им. Обычно большая часть зоны горения находится внутри пористого объема и визуально недоступна и информацию об условиях синтеза приходится получать косвенным путем. Интенсивные исследования последнего времени позволили узнать многое о макрокинетических закономерностях распространения фронта синтеза, его устойчивости и нелинейной динамике. Однако проблемы прямого (визуально доступного) экспериментального исследования процесса и разработки адекватных математических моделей его описания остаются актуальными. В работе предложен и обоснован подход, (см. рис.) экспериментального исследования фильтрационного горения в квазидвумерном приближении. Рассматривается пористая среда в форме тонкого плоского слоя.



Фильтрационный транспорт газового реагента в зону реакции осуществляется вдоль тонкой плоской полости (щели) с регулируемыми размерами, что позволяет легко регулировать “эффективную проницаемость” пористой среды. Визуальное наблюдение за динамикой процесса осуществляется через тонкое кварцевое стекло (2), которое одновременно является гранью щели. Щель через зазор сообщается с внешней активной газовой средой. Горение инициируется спиралью (3). Конденсированные продукты синтеза сохраняются и могут быть дополнительно исследованы. Разработана и численно исследована математическая модель данного процесса. При неустойчивости плоского фронта горения возникают новые устойчивые нелинейные динамические режимы самоподдерживающегося процесса горения со сложной структурой фронта (в том числе ячеистой). На примере слоя титана + воздух (азот 80% + кислород 20%) экспериментально исследована нелинейная динамика (ячеистый режим) фильтрационного горения в области неустойчивости плоского фронта. Процесс фиксировался видеокамерой. Впервые обнаружен пульсирующий режим движения ячеек экзотермического химического превращения. Показано, что в условиях неустойчивости плоского фильтрационного фронта горения фронт “распадается” на отдельные ячейки экзотермического химического превращения, которые, перемещаясь по слою конденсированной среды, оставляют за собой конденсированные продукты в форме “полос”. Изучено движение ячеек в прямом (от спирали до зазора) и в обратном направлении (по непрореагировавшему конденсированному составу) до момента погасания.



В зависимости от условий фильтрационного транспорта активного газового реагента в ячейку и теплопотерь во внешнюю среду ячейка может расти и делиться или, наоборот, уменьшаться и гибнуть. Исследовано влияние определяющих параметров на количество возникающих ячеек, их структуру и закономерности пульсирующей динамики их распространения. Определены критические условия их существования в зависимости от теплопотерь. Ранее ячеистые структуры горения наблюдались при горении газовых смесей. Их существование связано со стабилизацией ячеек нелинейными тепло-диффузионными факторами в условиях горения с искривленным фронтом. В данном случае стабилизирующим фактором является фильтрационный транспорт газового реагента.

SHS FOR PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS FROM LUNAR DUST

F. Alvarez, C. White, E. Shafirovich*

The University of Texas at El Paso, Department of Mechanical Engineering, El Paso, TX 79968, USA

* eshafirovich2@utep.edu

Future exploration missions to the Moon and Mars will involve construction of radiation shielding, landing/launching pads, thermal wadis, and other structures on the lunar/planetary surface [1, 2]. The construction materials could be produced *in situ* from regolith by sintering at high temperatures, e.g., using microwave radiation [3]. Heating the regolith to the required high temperatures, however, would require significant energy input. An alternative approach involves combustible mixtures of regolith with some additives. Upon ignition of such a mixture, exothermic reactions, either between the additives or between the additive and regolith, would cause self-sustained propagation of the combustion wave.

In the present work, thermodynamic calculations of the adiabatic flame temperature and combustion products were conducted for the mixtures of Al and Mg with JSC-1A lunar regolith simulant. At the same metal concentrations, the calculations predict higher adiabatic flame temperatures for Mg-based mixtures. The maximum temperatures are reached at 23 wt % Al and 26 wt % Mg. For comparison, thermodynamic calculations were also conducted for triple mixtures of JSC-1A, titanium, and boron, where Ti/B ratio corresponded to the formation of TiB₂. At 23-26 wt % of the Ti/B pair in the triple mixture, the predicted adiabatic flame temperatures are lower by 500-600 K than for the mixtures of JSC-1A with Al or Mg.

Combustion of Mg/JSC-1A mixture pellets in argon environment was studied experimentally. Prior to mixing with Mg, the used JSC-1A powder was ball-milled. At the volume weighted mean diameter less than 100 μm, ignition and stable propagation of the combustion front was observed in all experiments (Fig. 1). It was shown that with increasing the milling time of JSC-1A, the combustion front velocity of Mg/JSC-1A mixture increases. A decrease in argon pressure from 90 to 10 kPa does not influence the front velocity. In addition, experiments in microgravity were conducted onboard reduced-gravity research aircraft in June 2011.

This research was supported by the NASA Office of Education (Group 5 University Research Centers). The experiments in microgravity were supported by NASA's Reduced Gravity Student

Flight Opportunities Program and by the Center for Space Exploration Technology Research at the University of Texas at El Paso.

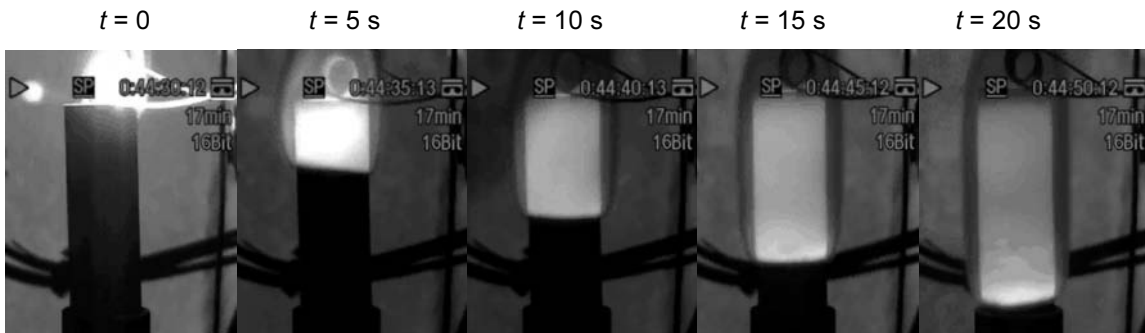


Fig. 1. Images of combustion front propagation in the mixture of JSC-1A lunar regolith simulant with magnesium (26 wt% Mg) in argon environment [4, 5].

REFERENCES

- [1] L.C. Simonsen, J.E. Nealy, L.W. Townsend, J.W. Wilson, *J. Spacecr. Rockets*, 28 (1991) 7.
- [2] R. Balasubramaniam, S. Gokoglu, K. Sacksteder, R. Wegeng, N. Suzuki, *J. Thermophys. Heat Transfer*, 25 (2011) 130.
- [3] L.A. Taylor, T.T. Meek, *J. Aerospace Eng.*, 18 (2005) 188.
- [4] C. White, F. Alvarez, E. Shafirovich, 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting, Orlando, FL, January 4-7, 2011, AIAA Paper 2011-613 (2011).
- [5] C. White, F. Alvarez, E. Shafirovich, *J. Thermophys. Heat Transfer*, in press (2011).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В АКТИВИРОВАННЫХ СВС-СМЕСЯХ Ni-Al

Шкодич Н.Ф.*, Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Сачкова Н.В.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, 142432, *
N.F.Shkodich@mail.ru

В последнее время предметом интенсивных исследований стало сочетание методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации (МА) реакционных смесей. Являясь одним из наиболее простых методов воздействия на СВС, механическая активация может служить эффективным средством, позволяющим существенно увеличивать возможности протекания химических реакций, в частности, расширить концентрационные пределы горения, менять термические параметры фронта горения (температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др.), приводя к изменению структуры и свойств продуктов синтеза.

В связи с этим понимание сложнейшего механизма влияния МА на структурные изменения и параметры горения в СВС-системах представляет большой научный и практический интерес. В качестве объекта исследования была выбрана система Ni-Al, которая достаточно хорошо изучена, но механизм активирования до конца не раскрыт. Шихтовая смесь приготавливалась сухим смешением исходных компонентов в фарфоровых ступках в из расчета образования алюминида никеля.

Предварительную механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона (центростремительное ускорение шаров 90g). Данные составы в заданных массовых соотношениях загружались в барабаны мельницы вместе с измельчающими телами. Шихта подвергалась обработке при соотношениях масс шаров (Ш) и материала (М) Ш:М=20:1. Продолжительность помола составляла от 15 секунд до 7 минут минут.

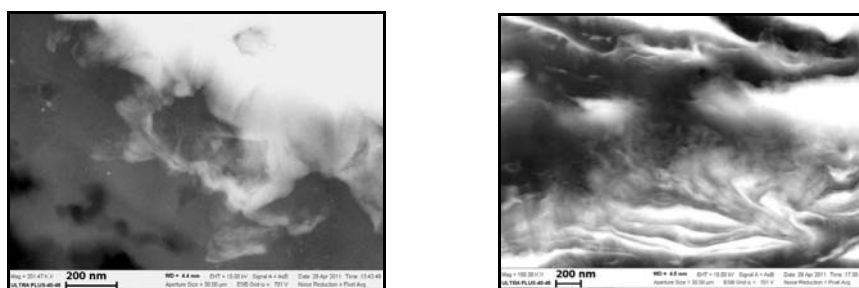
На начальном этапе механической обработки частицы Al (пластичный компонент) деформируются и подвергаются многократному расплющиванию в результате соударений между шарами и стенкой, в то время как частицы Ni (хрупкий компонент) дробятся. Увеличение времени активации приводит к тщательному перемешиванию исходных

компонентов между собой и формированию композитов, состоящих из чередующихся слоев исходных компонентов Al и Ni, толщина которых уменьшается с увеличением продолжительности механической обработки.

Проведено комплексное исследование эволюции микроструктуры и кристаллической (атомной) структуры активированных реакционных смесей Ni+Al в зависимости от времени активирования и различных фракций частиц.

Показано, что в процессе механической активации до 7 минут удельная площадь поверхности контакта реагентов возросла для каждой фракции примерно в 15-20 раз [1].

Исследование микроструктуры активированных составов с большим увеличением позволило выявить наноразмерные структурные составляющие, которые не наблюдаются в исходной реакционной смеси и не относятся ни к фазе Ni, ни к фазе Al. По морфологии они напоминают клубы дыма, а промежуточная яркость в режиме отраженных электронов говорит о том, что их средний атомный вес является промежуточным между Ni (белая фаза) и Al (темно-серая фаза) (рис.1).



а) ($\times 200000$)

в) ($\times 100000$)

Рис. 1. Микроструктура смеси Ni+ Al: а) 1 мин; в) 7 мин.

Анализ активированного состава Ni+ Al методом просвечивающей электронной микроскопии (JEOL 2100) показал, что обсуждаемые структурные составляющие содержат как никель, так и алюминий. Предположительно они представляют собой области твердого раствора никеля в алюминии, образовавшиеся в результате трения потока алюминия о поверхность никеля, уноса никелевых атомов и кластеров с поверхности и быстрой закалки [2].

Однако рентгенофазовый анализ не показал наличие новых фаз. Это говорит о том, что обнаруженные наноразмерные структурные составляющие рентгеноаморфны.

Для определения температуры самовоспламенения активированных смесей была разработана методика с использованием малых количеств исследуемого вещества. Температура

воспламенения реакционных смесей Ni+Al в процессе механической активации снижается на 300-400 градусов и зависит от фракции смеси лишь при малом времени активации.

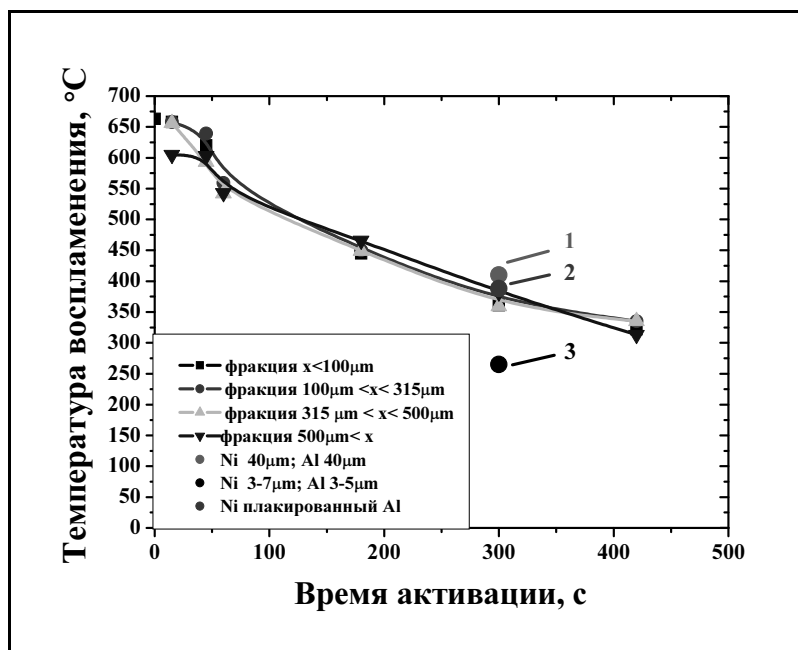


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения от времени механической активации для различных фракций смеси Ni+Al.

На основе полученных результатов сделано предположение о том, что основное влияние на реакционные свойства гетерогенных систем оказывает формирование под действием интенсивного механического воздействия наноразмерных областей рентгеноаморфных фаз и твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O.D. Boyarchenko, N.F. Shkodich, N.V. Sachkova, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev, A.E.Sytshev. Abstract of the XI International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis, (2011) 265.
- [2] Шкодич Н.Ф. Исследование активирования гетерогенных реакционных систем при механическом воздействии: дис. канд. физ.-мат. наук. /Шкодич Н.Ф., Черноголовка, 2011. - 152 с.

ГЕЙЗЕРЫ: 50 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМА ИЗВЕРЖЕНИЙ

А.С. Штейнберг

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина 4, Москва, Россия 117977
ALOFT, 61 Fairlawn Dr., Berkeley, CA, USA 94708

shteinberg@aol.com

50 лет назад автор, периодически помогавший своему брату вулканологу Генриху, пригласил Александра Мержанова на Камчатку. Вертолет высадил нас двоих в районе Долины Гейзеров и через сутки должен был за нами вернуться. Но по независящим от нас причинам вместо одного дня мы провели в Долине Гейзеров целую неделю. Эта по существу случайная задержка оказалась не только нелегкой (еды было очень мало), но роковой и даже счастливой. Так начались наши многолетние экспериментальные и теоретические исследования гейзеров, в результате которых удалось установить некоторые очень важные, ранее совершенно неизвестные особенности внутреннего строения гейзеров и механизма подготовки и протекания красивейшего природного явления - извержения гейзера. В докладе будут представлены основные результаты этих исследований и отражено участие в их получении нескольких ученых - соавторов докладчика.

Но следует особо подчеркнуть принципиальное и важнейшее значение той первой работы, которая была написана в течение одной недели во время указанного выше первого визита в Долину Гейзеров. Александр Мержанов и автор внимательно наблюдали разнообразнейшие гейзеры, горячие и кипящие ключи, а также паровые струи (фумароллы). Мы пытались построить по возможности простую физическую модель внутреннего устройства гейзера, которая могла бы непротиворечиво объяснить главную особенность гейзерного процесса - его периодичность. Интенсивные, относительно кратковременные извержения гейзеров чередуются с продолжительными стадиями покоя. В итоге бурных дискуссий была сформулирована физическая модель гейзера, включавшая камеру, выходной канал и две качественно различных системы подвода воды в камеру. По первой системе горячая вода поступает под высоким давлением ("с горы") и ее расход практически постоянен на всех стадиях гейзерного цикла.

По второй системе в камеру поступает холодная вода ("с реки", т.е. с уровня грунтовых вод), и ее расход максимален после окончания извержения, когда выходной канал опустошен. По мере заполнения канала по закону сообщающихся сосудов подвод холодной воды в систему

замедляется. Критическим условием полагалось достижение температуры кипения в камере. Для такой физической схемы Александр Мержанов разработал математическую модель процесса подготовки извержения. Так впервые в истории гейзерных исследований была создана теория периода индукции гейзерного извержения. Существенно, что в этой теории было показано, что гейзеры занимают конкретное место в ряду остальных гидротермальных источников. На одном краю этого ряда находятся горячие и кипящие ключи, а на другом краю – паровые струи – фумароллы. Статья, содержащая физическую постановку и указанную математическую теорию, была опубликована в Докладах АН СССР по представлению директора Института Физики Земли академика Михаила Садовского.

С целью проверки предложенной модели и выводов математической теории автором, работавшим тогда в Ленинграде (Государственный Институт Прикладной Химии Минхимпрома СССР), была создана действующая ПЕРВАЯ стеклянная лабораторная модель гейзера. Оказалось однако, что при небольшой высоте канала (3 метра максимум), ограниченном потолком лабораторной комнаты перегрев воды переизвержением был слишком мал. Вариации давления от 1.3 атм (канал заполненный водой перед извержением) до 1 атм (канал заполнен только паром после выброса водяной пробки при начале извержения) соответствует ничтожно маленький перепад температуры кипения – 6 градусов. Естественно аккумуляция тепла при этом слишком мала и движение двухфазной среды в канале осуществляется только в сравнительно медленном "чисто пузырьковым" режиме, резко отличном от взрывного гейзерного извержения с характерной т.н. "снарядной" формой паровых объемов. Этот недостаток модели был однако легко преодолен путем помещения выходного среза канала в вакуумированный объем. В этих условиях даже при совсем неглубоком вакуумировании $P = 0.1$ атм, обеспечиваемом простым водоструйным насосом, указанный выше перепад температуры кипения для той же стеклянной модели с каналом длиной 3 м составлял 31 градус. Т.е. аккумуляция тепла при подготовке извержения в модели соответствовала работе природного гейзера с каналом длиной 28 метров. Неудивительно, что большая величина тепловой аккумуляции, присущая воде в таких условиях, обеспечивала чрезвычайно бурное протекание извержения в лабораторной модели. При участии автора доклада аналог этой ее был собран в руководимом Александром Мержановым Отделе макрокинетики Филиала Института Химической Физики АН СССР в Черноголовке. Аспирантка Элла Разина начала осуществлять в ней детальные эксперименты с фиксацией основных параметров процесса – температуры и давления в системе.

Для того чтобы иметь возможность круглосуточно (не только в лаборатории, но и дома!) наблюдать за работой искусственного гейзера с выбросом (извержением) двухфазного

фонтана в зону низкого давления я сделал другую (ВТОРУЮ) модель, не нуждавшуюся однако в вакуумном насосе. Она представляла собой герметическую систему из двух стеклянных сосудов, соединенных между собой двумя отдельными трубками. В нижнем сосуде (камере) происходил нагрев и вскипание жидкости, которая в процессе извержения двигалась по первой трубке (каналу гейзера) и попадала на внутреннюю стенку верхнего сосуда. Стекая по ним, жидкость охлаждалась и по второй трубке возвращалась обратно в камеру гейзера.

После изготовления этой модели ее нижняя камера заполнялась легкокипящей жидкостью (фреоном с температурой кипения 48°C). Далее осуществлялось вакуумирование и отпайка герметичной модели. Таким образом в дальнейшем все стадии гейзерного цикла можно было изучать без использования вакуумного насоса и при сравнительно слабом нагреве нижней камеры. Эта модель работала нормально, но постоянный период почему-то не демонстрировала – она "капризничала".

Это было обидно и непонятно. Однажды, когда несмотря на становившийся опасным интенсивный нагрев заполненной жидкостью замкнутой стеклянной модели вскипание не начиналось, я не выдержал и в сердцах ударил кулаком по столу. К моему изумлению извержение мгновенно произошло. Легкий удар карандашом по модели вызвал в ней повторное извержение.

Так было впервые установлено, что жидкость в гейзерах может быть метастабильной, т.е. перегретой выше стандартной термодинамически равновесной температуры кипения, соответствующей данному давлению. Поскольку в синусоиде акустической (сейсмической) волны, набегающей на перегретую жидкость в гейзере (природном или искусственном), наряду с положительными участками подъема давления есть и отрицательные участки, происходит кратковременное падение давления. В результате осуществляется вскипание - наличия же даже небольших пузырьков в объеме перегретой жидкости достаточно для того чтобы процесс развивался без постороннего вмешательства.

Этот результат показал, что гейзер является природной "пузырьковой камерой". Последняя, как известно, является инструментом с аномально высокой чувствительностью к весьма малым вариациям физических полей. Для того, чтобы изучить эффект метастабильности применительно к извержениям гейзеров я провел серию специальных экспериментов с указанной моделью, подвергая ее очень слабым акустическим воздействиям – аналогам сейсмоволн. Для этого модель жестко скреплялась с маленькой бронзовой наковальней, по которой с частотой порядка 1 гц наносились удары маятника – стального шарика, подвешенного к потолку на тонкой нитке. Исследовалась зависимость периода извержений

гейзера от амплитуды возникающих в ковальне стоячих волн, пропорциональной энергии удара. Опыты проводились ночью, когда город затихал и на улице прекращалось движение автомобилей. В противном случае (особенно при проезде тяжелого грузовика) извержение в модели происходило преждевременно и без ударов маятника. В опытах помогала моя дочка Лена, бывшая в то время школьницей.

Опыты показали, что даже описанная выше, несомненно очень грубая модель гейзера обладала огромной чувствительностью особенно к вариации очень слабых амплитуд "сейсмического" шума. Их увеличение приводило к резкому уменьшению периода извержений. Правда в области больших амплитуд этот эффект заметно уменьшался - вариация периода становилась соизмеримой с разбросом экспериментальных величин. Результаты этих экспериментов были опубликованы в журнале "Геохимия" и легли в основу изобретения "Способ регистрации упругих волн в сплошных средах". На это изобретение был получен Патент СССР, который назывался в те годы "авторским свидетельством".

Существенно, что эти эксперименты позволили найти простое объяснение чрезвычайно интересным и важным данным главного геолога Йеллоустонского Национального Парка (штат Вайоминг, США) Джона Рейнехарта. На основании своих многолетних наблюдений за гейзерами Йеллоустона Рейнехарт обнаружил, что многие гейзеры меняют свой период, отслеживая сезонную вариацию атмосферного давления, а также изменение уровня гравитации, обусловленное вариацией положения Луны (т.н. приливные силы). Но самыми интересными в эмпирике Рейнехарта были данные, показывавшие, что некоторые гейзеры (в том числе самый знаменитый гейзер Йеллоустона "Старый служака") сокращают свой период за несколько лет до крупных землетрясений в регионе. Т.е. некоторые природные гейзеры осуществляют то, что называется у сейсмологов "дальним прогнозом землетрясений". Рейнехарт не дал объяснения своим замечательным экспериментальным результатам.

На основании же наших экспериментов мы сделали вывод о том, что гейзер является природным сейсмографом, работающим в "ждушем режиме" и реагирующим на ничтожно малый рост амплитуды постоянно присутствующего в Земле сейсмического шума. Согласно современным представлениям о физике процессов, сопровождающих подготовку землетрясения, можно полагать, что предшествующий землетрясению рост амплитуды сейсмошумов обусловлен увеличением напряженного состояния коры. Образно выражаясь, можно сказать, что здесь работает простая аналогия: сильное затухание сейсмоволн (сейсмошумов), проходящих через слабосжатый песок становится гораздо более слабым, если песок сжат и приближается к твердому телу. Т.е. амплитуда регистрируемых сейсмоволн должна нарастать.

Иными словами перед землетрясением период гейзера сокращается по мере роста напряжения в породах, окружающих гейзерную систему. Этот результат был подтвержден выполненной нами количественной обработкой данных Рейнехарта. Подобно тому, как это было с описанным выше исследованием механизма извержения, после обсуждения физических особенностей гейзера, являющегося высокочувствительным природным сейсмографом, Александр Мержанов разработал строгую математическую модель этого явления. Итогом стала статья "О возможности создания гейзерного сейсмографа", написанная в период нашего с ним пребывания под Москвой в Доме творчества Союза композиторов СССР (г. Иваново).

Как и в опытах, выполненных моим дипломником Виктором Червяковым, использовавшим герметичную вакуумированную модель, заполненную фреоном, в опытах Эллы Разиной на модели с водой были четко зарегистрированы температуры начала кипения в камере. В обеих моделях они устойчиво превышали на несколько градусов термодинамические значения. Иными словами перед началом извержения хотя бы небольшая часть жидкости в гейзерной системе является метастабильной.

После обсуждения описанных выше результатов с Александром Мержановым и моим братом-вулканологом Генрихом Штейнбергом, начавшим с нами сотрудничать по некоторым вопросам, представлявшим обоюдный интерес, я решил поставить опыты на натурном гейзере, в выходной срез которого должна была быть герметично вставлена труба заданной длины h . Идея заключалась в измерении расхода и температуры воды, изливаемой перед извержением и в процессе самого извержения для двух случаев. Эти данные предполагалось получить для одного и того же гейзера, имеющего однако каналы выброса разной длины. У первого (исходного) гейзера длина канала неизвестна (обозначим ее L). У второго гейзера длина канала равна $L + h$. Поскольку заведомо ясно, что канал природного гейзера достаточно длинен, т.е. $L \gg h$, сопоставляя результаты указанных экспериментов, можно было надеяться на линеаризацию нелинейных уравнений математической теории Мержанова и с использованием известного масштаба h рассчитать величину глубины канала L .

Вместе с моим помощником Владимиром Фундаментским я полетел в Долину Гейзеров, взяв с собой термометры, клеенку, ведра, секундомеры и двухметровую асбоцементную трубу, которой собирался нарастить канал подходящего гейзера. Хозяин Долины замечательный человек, егерь, сотрудник Кроноцкого Заповедника, Виталий Николаенко, гостеприимно помогавший нам с Александром Мержановым (и кормивший нас) еще в первой экспедиции, подобрал для моей работы хороший безымянный гейзер. Этот

геотермальный источник получил впоследствии имя Котегей (сокращение от слов "КОличественная ТЕория ГЕЙзеров").

Мы с В. Фундаментским сбили лоток, приготовили систему слива для измерения расхода и с утра начали работу. Пока труба не была вставлена в верхнюю часть канала (грифон), все шло по намеченному плану. Был измерен температуры воды, ее расход $G=G(t)$ и период извержения. Воспроизводимость измерений была очень высокой. Однако все наши попытки герметично вставить трубу в выходное отверстие канала, имевшее форму неправильного эллипса, оказались безуспешными. Использование цемента в работе с гейзером – памятником природы мы не могли себе позволить, а любые другие уплотнения (тряпки, трава) не работали: щели были огромными и из них хлестал кипяток. Мы были в отчаянии, стемнело и пора было уходить в лагерь. Окончив мониторинг последнего извержения, и не зная, что делать с ведрами, заполненными собранной водой, я вылил эти ведра в грифон гейзера и машинально включил секундомер. Оказалось, что извержение, последовавшее за этим действием произошло очень быстро – период сократился! На следующее утро мы нашли большую (200 л) пожарную бочку, которую заполняли смесью холодной и горячей вод. Мы стали делать опыты, варьируя температуру и объем воды, вливаемой внутрь гейзера из указанной бочки. Для приготовления порций воды ведра с холодной водой поднимали вручную с реки Гейзерной, а горячую (почти кипяток) брали прямо с извержений. Работа была во всех отношениях тяжелой, но на нас радовала чрезвычайно.

Этот эпизод положил начало очень большому циклу наших экспериментальных и теоретических исследований, получивших общее название "зондирование гейзеров". На первом этапе это были подходы, в которых к гейзерной системе мы относились как к "черному ящику". В дальнейшем опыты ставились целенаправленно с проверкой теоретических моделей, постоянными расчетами и количественным измерением параметров системы, элементы которой находятся глубоко под землей. Важно подчеркнуть две особенности этих экспериментов, отличающие их от работы с искусственными скважинами: гидротемальными, газовыми и нефтяными. В отличие от прямых, цилиндрических скважин канал гейзера имеет прихотливую форму. Никаких датчиков в него на сколь-нибудь заметную глубину поместить практически невозможно. Проведение опытов должно быть экологически безупречным: после любых экспериментов по зондированию режим гейзера должен быстро возвращаться к прежнему. Многочисленные опыты показали, что после любого эксперимента по зондированию гейзер через один два цикла возвращается к обычному режиму.

Нами были проведены активные эксперименты по трем видам зондирования.

1) Гидрозондирование (ГЗ) – мониторинг режима гейзера, реализующегося после быстрого влива в пустой канал заданных количеств воды с заданной температурой. Осуществляется измерение параметров излившейся (до начала извержения) и извергаемой воды: $G = G(t)$ и $T = T(t)$;

2) Химическое зондирование (ХЗ) – метод во многом аналогичный гидрозондированию, но с предварительным растворением во вливаемой воде химической метки – хлористого натрия (NaCl). Наряду с $G = G(t)$ и $T = T(t)$ осуществляется периодическая регистрация (от извержения к извержению) уменьшения концентрации NaCl в излившейся и извергаемой воде. Идею, ХЗ предложила И.П. Боровинская, а теорию этого метода разработал автор.

3) Тепловое зондирование (ТЗ) – интенсификация внешних теплопотерь из грифона гейзера путем построения небольших запруд, практически не влияющих на гидростатику, но значительно увеличивающих площадь ("зеркало") воды в грифоне. Идею метода предложил Генрих Штейнберг. Он же осуществил его практическую реализацию, в ходе которой показал, что увеличение площади грифона приводило к троекратному росту периода гейзера Великан.

В докладе будут представлены основные теоретические и экспериментальные результаты работ, начатых нами 50 лет назад на Камчатке, в Ленинграде и Черногловке и продолженных последние 20 лет в США (Беркли, Калистога, Йеллоустонский Национальный Парк).

К наиболее важным из этих результатов следует отнести:

1. Количественное установление важной роли метастабильного состояния воды в гейзерной системе перед извержением.
2. Обнаружение принципиальной роли доминирующего внутри системы свободно-конвективного теплообмена, обуславливающего ранее неизученные особенности строения гейзеров и реализации гейзерных процессов, включая нелинейную зависимость гейзерного периода от вариации параметров сейсмической обстановки.
3. Установление двух качественных различий в протекании основных стадий гейзерного цикла. Извержение протекает, как случайный (стохастический) процесс. Его продолжительность не связана с характеристиками предшествовавшей ему стадии покоя (аккумуляции тепла в системе). Напротив стадия покоя является принципиально строго детерминированной и ее продолжительность определяется длительностью предшествовавшего ей извержения.
4. Путем осуществления автоматического поддержания заданного извне уровня воды в

грифоне гейзера было количественно установлено, что практически вся вода поступает в гейзерную систему с уровня, близкого к уровню грунтовых вод в пространстве, окружающем гейзерную систему. В частности в Долине Гейзеров все гейзеры питаются водой поступающей с реки Гейзерной.

5. Исследована природа явления "гейзер – природный сейсмограф". Показано, что в отличие от традиционных сейсмографов (электро-динамических и др.) гейзер реагирует на колебания сейсмического давления в чрезвычайно широком диапазоне частот, включая глубокий инфразвук.

6. Разработана теория гейзерного сейсмографа.

Показана перспективность выводов теоретических и экспериментальных исследований для решения задач прогноза землетрясений. Мониторинг режима природных гейзеров позволит решать прогнозные задачи для Камчатки и других мест, где есть гейзеры. Создание нового прибора, в котором будут реализованы идеи, обоснованные в процессе лабораторных исследований "гейзерного сейсмографа", позволит предложить принципиально новый прибор для решения задач прогноза землетрясений в тех местах, где нет природных гейзеров, но случаются землетрясения.

Представленные в докладе работы получили большое признание отечественных и зарубежных теплофизиков, геотермистов и вулканологов, включая Александра Леонтьева, Илью Палеева, Владимира Накорякова, Сергея Федотова, Валерия Дроздина, Сусанну Кифер, Терри Кейт и Майкла Манга.

Докладчику особенно дорого вспоминать о большой поддержке, оказанной нашим исследованиям со стороны выдающегося советского геолога Ивана Некрасова, дававшего деньги моему отряду в последние годы работы на Камчатке. Мы глубоко благодарны и не забудем отношения к нашим работам со стороны заведующего Отделом Геотермии Калифорнийского Управления Геологической Службы США доктора Дональда Вайта. Именно он написал первые восторженные рецензии на теорию Александра Мержанова и на статью по гидрозондированию, а уже совсем в недавние годы организовал мой большой доклад в основном учреждении, занимающемся проблемами землетрясений в США (USGS, Menlo Park, California).

COMBUSTION OF POLYDISPERSED FUEL–OXIDANT MIXTURES

N.N. Smirnov*^{1,2}

¹ Lomonosov State University, Moscow 119991, Russia

² Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences, Nakhimov pr. 36-1, Moscow 117218, Russia

* ebifsun1@mech.math.msu.su

Most of rocket and aviation engines have pulverized in air fuels combustion serving the base of their working cycle. Computer aided design of new engines needs adequate simulation of components pulverization, evaporation and combustion. Thus combustible mixtures formation and deflagration or detonation initiation in poly-dispersed fuel–air mixtures are the key aspects providing different limitations for operation of those engines. Computer simulation of these processes belongs to strategic information technologies in aerospace industry.

Onset of detonation being very dangerous for conventional engines could, however, serve the basis for creating new generation of engines, pulse detonating engines (PDE). Dispersed mixtures having been formed by different pulverizers could not be spatially uniform. To achieve uniform droplet distribution and to avoid gravitational separation of the mixture having been formed investigations under microgravity conditions are performed [1]. Investigations of acute problems of heat and mass exchange accompanied by phase transitions need adequate modeling of evaporation, which is extremely important for small droplets and sprays [2, 3]. Combustion of hydrocarbon fuels takes place mostly in a gas-phase regime. Thus, evaporation of fuel from the surface of droplets turns to be one of the limiting factors of the process non-equilibrium effects playing the key role for small droplets especially [3]. The mathematical models for simulating turbulent chemically reacting flows in heterogeneous mixtures were described in details in [2].

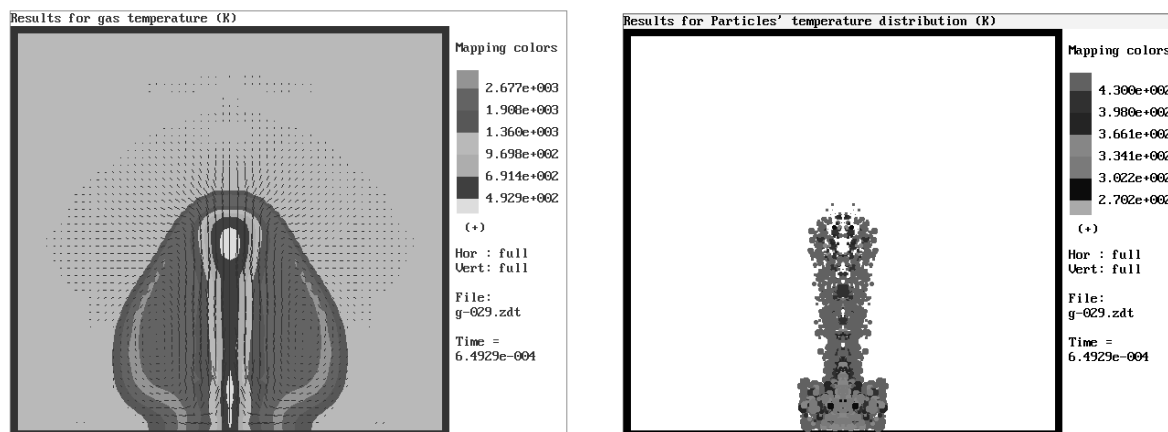
The system of equations for the gas phase in a multiphase flow has the form:

$$\begin{aligned} \partial_t(\alpha\rho) + \nabla \cdot (\alpha\rho\vec{u}) &= \dot{M} & \partial_t(\alpha\rho Y_k) + \nabla \cdot (\alpha\rho Y_k\vec{u}) &= -\nabla \cdot \vec{I}_k + \dot{M}_k + \dot{\omega}_k \\ \partial_t(\alpha\rho\vec{u}) + \nabla \cdot (\alpha\rho\vec{u} \otimes \vec{u}) &= \alpha\rho\vec{g} - \alpha\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \dot{\vec{K}} \\ \partial_t(\alpha\rho E) + \nabla \cdot (\alpha\rho E\vec{u}) &= \alpha\rho\vec{u} \cdot \vec{g} - \nabla \cdot p\vec{u} - \nabla \cdot \vec{I}_q + \nabla \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{u}) + \dot{E} \end{aligned}$$

The equations include mass balance in the gas phase, mass balance of k -th component, momentum balance and energy balance, respectively.

Figs. 1a, b illustrate temperature field for gas and model droplet location and temperature in a cylindrical chamber, into which fuel spray of liquid n-decane is injected along the axis from the

bottom wall in the form of cylindrical jet and ignited in the heated atmosphere of the chamber. The droplet versus diameter distribution function has a triangular shape: minimal diameter 0.0001 m, medium diameter 0.001 m, maximal diameter 0.002 m. Injection velocity 100 m/s.



The scenario of fuel spray injection and self-ignition in a heated air inside combustion chamber has three characteristic stages. At first stage of jet injection droplets evaporate very rapidly thus cooling the gas at injection point, the liquid jet is very short and changes for a vapor jet. At second stage liquid jet is becoming longer, because evaporation rate decreases due to decrease of temperature. But combustion of fuel vapor begins which brings to increase of heat flux to droplets and accelerates evaporation. The length of the liquid jet decreases again and remains constant slightly oscillating.

Financial support of RFBR (project 11-03-00213) is gratefully acknowledged. Author is thankful for creative inputs of his co-workers: V. Dushin, V.Nikitin, Yu.Phylippov, V.Nerchenko, V.Tyutenkova, L.Stamov, E.Egorova, B.Rybakin.

REFERENCES

- [1] Smirnov N.N., Pushkin V.N., Dushin V.R., Kulchitskiy A.V., Microgravity Investigation of Laminar Flame Propagation in Monodisperse Gas-Droplet Mixtures, *Acta Astron.*, 61, (2007) 626–636.
- [2] Smirnov N.N., Nikitin V.F., Khadem J., Aliari Shourekhdeli Sh., Onset of Detonation in Polydispersed Fuel–Air Mixtures. *Proc. Combust. Inst.*, 31, (2006), 832–841.
- [3] Dushin V.R., Kulchitskiy A.V., Nerchenko V.A., Nikitin V.F., Osadchaya E.S., Phylippov Yu.G., Smirnov N.N., Mathematical Simulation for Non-Equilibrium Droplet Evaporation, *Acta Astron.*, 63, (2008) 1360–1371.

IMPACT INITIATED ANAEROBIC REACTIONS IN POWDER MIXTURES

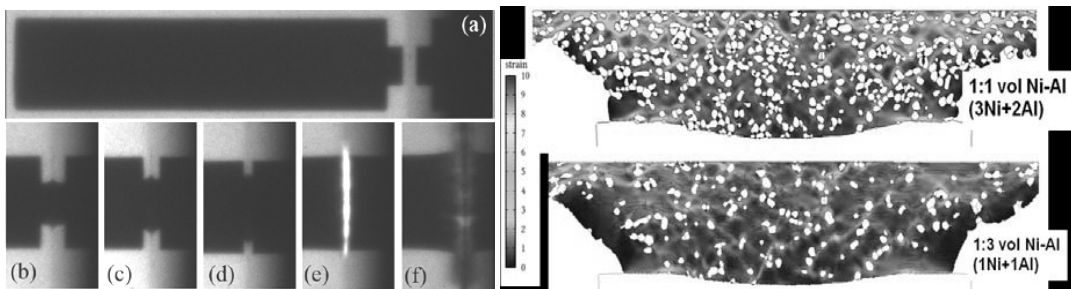
Paul Specht, Brady Aydelotte, Jennifer Breidenich, Manny Gonzales, and Naresh Thadhani

Georgia Institute of Technology, 771 Ferst Drive NW, Atlanta, GA 30332, USA

* naresh.thadhani@mse.gatech.edu

Impact initiation of reactions in various aluminum-based intermetallic-forming and thermite powder mixture compacts are being investigated using instrumented gas-gun impact experiments under conditions of uniaxial-stress loading. Time-resolved stress and particle velocity measurements as well as high-speed imaging are used for monitoring the deformation and reaction states to obtain evidence of reaction based on changes in compressibility and shock-velocity [1], as well as via direct light emission and spectrography [2].

Meso-scale numerical simulations with CTH multimaterial hydrocode are also performed on actual (imported) micrographs[3]. The simulations allow qualitative and quantitative probing of the local configurational changes and their effects on impact-initiated reaction mechanisms, following validation of macroscopic properties by correlations with experiments. The heterogeneous nature of wave-propagation through reactants of dissimilar elastic and plastic properties and morphological characteristics, produce effects that give rise to turbulent flow, vortex formation, and dispersion of reactants across large distances. This presentation will provide an overview of our experimental and modeling activities in understanding the mechanistic aspects of impact-initiation of reactions in various aluminum-based powder mixture compacts, relevant to the design of anaerobic reactive materials systems.



*Funding provided by ONR MURI Grant No. N00014-07-1-0740 and DTRA Grant No. HDTRA1-10-1-0038

REFERENCES

- [1] D. Eakins and N.N. Thadhani, "Discrete Particle Simulation of Shock Wave Propagation in a Binary Ni+Al Powder Mixture", *Journal of Applied Physics*, 2007, Vol. 101 (200) 043508-18.
- [2] E. Herbold, J.L. Jordan, N.N. Thadhani, "Observation of a minimum reaction initiation threshold in ball-milled Ni+Al under high-rate mechanical loading," *Journal of Applied Physics*, 109, 066108 (2011).
- [3] D.E. Eakins and N.N.Thadhani, "Mesoscale simulation of the configuration-dependent shock-compression response of Ni+Al powder mixtures," *Acta Mater.*, 56 (2008) pp. 1496-1510.

MECHANICALLY ACTIVATED SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN SiO₂ – Mg SYSTEM

A.I. Letsko¹, T.L. Talako*¹, T.F. Grigoreva², P.A. Vitiaz¹, N. Z. Lyakhov²

¹ Powder Metallurgy Institute, Minsk, Platonov str., 41, 220005, Belarus

² Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Novosibirsk, Kutateladze str., 18, 630128, Russia

* talako@tut.by

The possibility of non-carbon preparation of silicon for solar industry by the method of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS) using reaction of magnesiothermic reduction of silica has been investigated.

The chemical interaction processes in mechanically activated reactive mixtures SiO₂ - Mg are found to proceed significantly faster as compared with the non-activated ones.

Two-fold decrease in ignition delay time (from 82.6 s down to 40.9 s) is observed with increasing mechanical activation (MA) duration in the high-energy planetary ball mill AGO-2 from 20 s to 1 min. Fast single-stage reaction with self-heating rate of about 45000-60000 deg/s is observed for all the investigated precursors. Combustion temperature is practically constant for all tested mechanical activation conditions and makes up ≈1288 °C, i.e. the combustion processes can be classified as SHS with an intermediate melt layer.

Combustion velocity essentially depends on the charge mixture composition, input energy and MA duration, and varies from 0.36 up to 1.03 mm/s.

An effect of Mg : SiO₂ molar ratio and magnesia (MgO) addition on the structure and phase composition of the MASHS product is investigated.

Elemental mapping of the typical cross-section of the MASHS product formed in the stoichiometric SiO₂-Mg mixture is shown in Figure 1. Rounded silicon particles of 1–10 μm size can be clearly distinguished in the magnesia matrix.

The possibility of chemical extraction of the as-produced silicon using acid leaching of by-products and perspectives of usage of the method of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis for non-carbon preparation of silicon for solar industry are discussed.

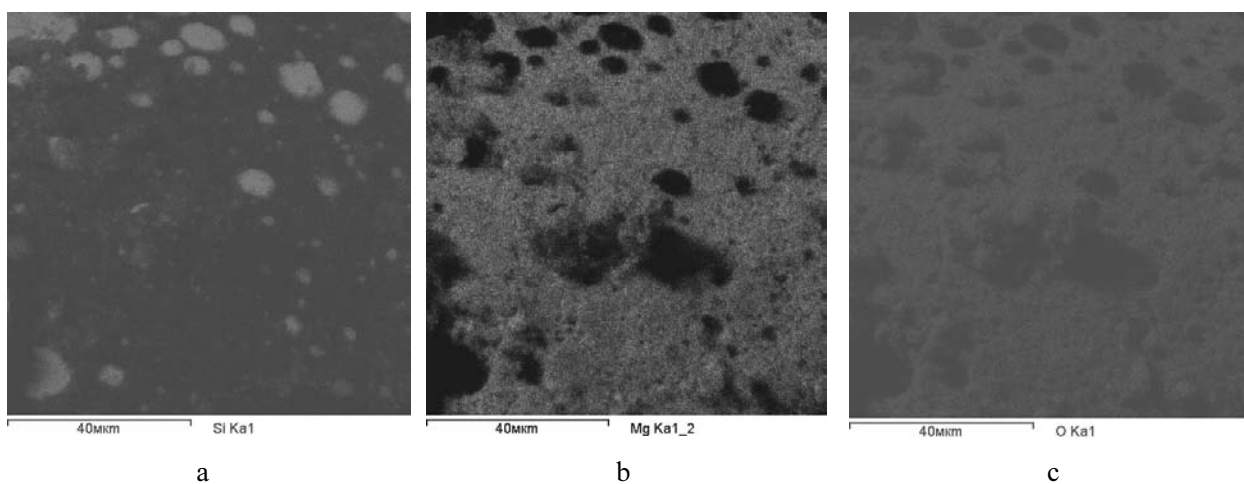


Fig. 1. Elemental mapping of the cross-section of the MASHS product formed in the stoichiometric SiO_2 –Mg mixture: (a) silicon, (b) magnesium, (c) oxygen.

This work was supported by the integration project No. 5 of SB RAS and X10CO-014 of BRFFR “Non-carbon preparation of silicon by mechanically activated thermal synthesis”.

SYSTEMS FOR SHOCK-ASSISTED AND DETONATION-DRIVEN SYNTHESIS: REACTIVITY OF Ti–C POWDER MIXTURES

V.A. Veretennikov

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences
e-mail: veret@ism.ac.ru

As is known [1], a prerequisite for gasless detonation in media with positive coefficient of thermal expansion is either a non-zero isobaric-isochoric thermal effect of reaction ($Q_{P,V} > 0$) or physically equivalent positive volume change at constant pressure P and enthalpy H ($\Delta V_{P,H} > 0$). However when we deal with charges of finite dimensions, reaction rate may also become a necessary condition for detonation. This work aimed at elaborating a method for reliable estimation of reactivity (reaction rate) of metal–nonmetal powder mixtures as candidate systems for shock-assisted and self-sustained detonation synthesis.

The experimental data on high-temperature reaction of Ti powder (mean particle size 65 μm) with crystalline flake graphite were obtained by the technique of current-induced electrothermal explosion (ETE) [2]. Upon reaction ignition at 1300 K, the evolution of sample temperature has been recorded with a high time resolution. Within the temperature range 1500–2000 K, the reaction rate was found to change by as much as a factor of ten.

The reaction rate (dT/dt) was found to be proportional to a set of structural characteristics of flake graphite that can be determined experimentally. The empirical expression for this set of structural parameters K_r can be written in the form:

$$K_r = \frac{C_g T_x L_c (d_{002} - d_{g1})}{M L_a (d_{g2} - d_{g1})},$$

where C_g is the extent of graphitization, M the fraction of graphite-like carbon, T_x the texturization factor (ordering of crystallites in a flake), L_a and L_c the size of crystallites along the a and c axes, d_{002} the interlaminar separation in a crystallite, d_{g1} and d_{g2} the interplanar spacing in ideal graphite and turbostratic pyrocarbon, respectively. Thus defined “structural factor” K_r takes into account the contribution of physicochemical properties of flakes on a level of crystallites and species into the reactivity of carbon materials under study with titanium. The experimental data show that the reaction rate (proportional to dT/dt) changes in parallel with K_r .

The above relationship can be used for predicting the reactivity of Ti (and other metals!) with flake graphite (and other nonmetals!) of varied structure within a wide range of K_r . The obtained data may turn out useful for controlling the processes of shock-assisted and detonation-driven synthesis in solid–solid systems.

REFERENCES

- [1] Yu.A. Gordopolov, V.S. Trofimov, A.G. Merzhanov. On the feasibility of gasless detonation in condensed systems, *Dokl. Akad. Nauk*, 341(3), (1995) 327–329.
- [2] V.A. Veretennikov, S.E. Zakiev, V.T. Popov, K.V. Popov, Mesostructure of carbon black and reactivity of Ti–C mixtures, *Probl. Materialoved.*, 1(29) (2002) 403–406.

ПРЕДВЕСТНИКИ КАТАСТРОФ

Н.И. Ваганова, Э.Н. Руманов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, 142432 Россия
ed@ism.ac.ru

Рассмотрены фазовые траектории динамической системы в пространстве состояний. Когда параметры приближаются к точке бифуркации, сила, возвращающая систему к стационарному режиму после отклонения от него, становится малой. Отклонения легко возникают, а релаксация замедляется. Иначе говоря, растет восприимчивость – преимущественно на низких частотах. Слабый шум, присущий всякой реальной системе, из-за высокой восприимчивости усиливается. Поэтому около бифуркации стационарный режим всегда превращается в хаотический. Размах критических пульсаций сопоставим со средним значением флуктуирующей величины – как при развитой турбулентности. Приближение бифуркации стационарного режима (катастрофы) сложной искусственной или природной системы можно предсказать по нарастанию мягких мод в спектре ее шумов. Такое нарастание обнаружено как в численных, так и в натуральных экспериментах.

ПРОТОЧНЫЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Н.И. Ваганова, А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, 142432 Россия
ed@ism.ac.ru

Теория проточного экзотермического реактора (ПЭР) была начата работами Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого. Было показано, что в широком диапазоне параметров имеются три стационарных состояния – горячее, холодное и промежуточное, неустойчивое. В дальнейшем исследовано поведение траекторий на плоскости концентрация–температура, обнаружены релаксационные колебания: после вспышки наступает пауза, во время которой продукты реакции замещаются свежей смесью, затем следует новая вспышка. В последние годы развитие опирается на достижения нелинейной физики. Получена стабилизация неустойчивого состояния и др. эффекты.

METHOD FOR SYNTHESIZING HIGH PERFORMANCE NITRIDE AND OXYNITRIDE PHOSPHORS

Chang Whan Won*, Hayk H. Nersisyan and Hyung II Won

Rapidly Solidified Materials Research Center (RASOM) Chungnam National University,
220 Kung-Dong, YUseong-gu, Daejeon, 305-764, Republic of Korea
cwwon@cnu.ac.kr

Nitride and oxynitride phosphors are recently discovered members of the phosphor family. Most nitride and oxynitride phosphors applicable for the excitation of blue-LED chips are Eu^{2+} -doped silicon-based compounds, owing to the high covalency of the Eu crystal lattices and strong crystal fields of the silicon host lattices [1]. Four major approaches have been used to synthesize oxynitride and nitride phosphors: a solid-state reaction [2], gas-reduction nitridation (GRN) [3], carbothermal reduction and nitridation (CRN) [4] and ammonothermal method [5].

Herein, we report, the synthesis of Si-based nitride and oxynitride phosphor fine powders by a combustion process (CS), which, to the best of our knowledge, is the first such synthesis. We fabricated three known phosphor materials by this process: green-emitting $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, yellow-emitting $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, and red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$. Their fabrication involves an exothermic combustion reaction in a powder bed of strontium inorganic salt mixed with silicon powder (Si), a europium compound (e.g., Eu_2O_3 , EuCl_3 , or EuF_3), and a selective chemical promoter (SCP), in nitrogen atmosphere. Here, the SCP is a complex inorganic compound that to give a strontium-silicon alloy (SrSi_2) and promotes the nitridation process of the strontium-silicon alloy to finally form nitride phosphor powder; the compound also assists in increasing the intensity of light emission.

Generally, in these phosphors, the combustion process is quite slow, and the change in wave propagation velocity (U_c) is in the range of 0.1–0.2 cm/s. The combustion temperature is from 1300 to 2000°C depending on the system specifications. After the combustion very homogenous green, yellow, and orange colored samples can be obtained within merely tens of seconds.

X-ray diffraction patterns of the final phosphor powders indicated that synthesized phosphors are pure-phase $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (green), $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ (yellow) and $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (red). Scanning electron microscopy (SEM) images revealed a visible flake geometry of the green phosphor; the size of the flakes was less than $2.0\ \mu\text{m}$. The yellow phosphor particles were relatively large ($\leq 10\ \mu\text{m}$) and crystalline in shape; the red phosphor particles had an average size from 1.0 to $5\ \mu\text{m}$.

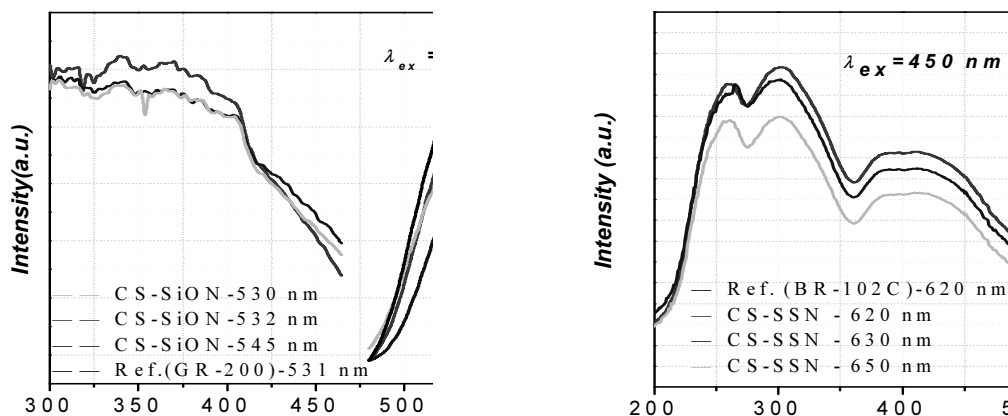


Fig. 1. Excitation and emission spectra of red- and green- emitting phosphors.

The PL characteristics of CS phosphor powders itself is studied and their luminescent properties are compared to those of reference samples: commercial β -Sialon (GR-200, DENKA, Japan) and commercial silicon-nitride-based red (BR102C, Mitsubishi, Japan) phosphors. PL test results for red- and green-emitting CS phosphor powders are shown in Fig. 1. The emission spectrum in Fig. 1 indicates that relative intensity of red- and green phosphor prepared by the combustion method is 80-95 % compared to the reference sample. It is *more likely* that the relatively low PL intensity of CS phosphor powders is because of their small size.

In summary, we developed a cost-effective and rapid method for synthesizing silicon-nitride-based green-, yellow-, and red-emitting phosphors for application to LEDs.

REFERENCES

- [1] H.A. Hoppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, J. Phys.Chem. Solids, 61, (2000) 2001–2004.
- [2] R.J. Xie, N. Hirotsuki, T. Suehiro, F.F. Xu, M. Mitomo, Chem. Mater., 18, (2006) 5578–5585.
- [3] Z.A. Gal, P.M. Mallinson, H.J. Orchard, S.J. Clarke, Inorg. Chem., 43, (2004), 3998–4005.
- [4] M. Mitomo, M. Takeuchi, M. Ohmasa, Ceram. Int., 14, (1998) 43–50.
- [5] J.W. Li, T. Watanabe, N.Sakamoto, H.S. Wada, T. Setoyama, M. Yoshimura, Chem. Mater., 20, (2008) 2095–2105.

COMBUSTION SYNTHESIS OF SPINELS FOR WIDE-RANGE APPLICATION

G. Xanthopoulou

IMS, NCSR Demokritos, Patriarhou Grigoriou Str, Agia Paraskevi Attikis, Athens, 15310 Greece
gxantho@ims.demokritos.gr

SHS catalysts. Mechanism of catalysts and carriers spinel formation studied in the combustion wave, were discovered main stages of process, including: preheating, melting and splitting of liquid phase, first structure formation with oxidizing-reducing reactions, secondary structure formation in the process of further reaction of components, final structure formation in the process of cooling. The conditions of quick velocities of combustion and cooling processes helps of catalytic active spinel structures synthesis, due to formation of high concentration of defect structures of intermediate and non-stoichiometric compounds. It was found, that the most important from technological parameters of SHS spinel catalysts and carriers are chemical composition and initial batch components dispersity, conditions of granulation and mixing of components, chemical composition of additives, conditions of shaping, conditions of preheating, initiation of SHS process, regime of cooling. It was found that the main parameters of SHS process of spinel catalysts and carriers is maximum temperature in the synthesis wave, which depends on batch composition, dispersity of reducer and oxidizer (less but also from dispersity of other components) and preheating temperature. It was found that main parameters of regulated porosity formation in the SHS regime are maximum synthesis temperature and presence in the initial batch organic and inorganic substances easy gasified and burning out. SHS technology permits regulation of final spinel catalyst porosity from 20 to 98% with required mechanical properties. Influences of different factors on the surface of spinel catalysts and carriers area were studied. It can be regulated from 5 to 20 m²/g during synthesis. Further increasing of surface area up to 100–200 m²/g can be only by additional treatment: impregnation, leaching, formation of honeycomb structure or by solution combustion method. The catalytic activity of many of the SHS spinel catalysts is substantially better in comparison with non- SHS catalyst systems for number of processes.

SHS Refractories and Thermal Protection Systems. A range of MgO/MgAl₂O₄ refractory materials have been produced by SHS with spinel content varying from 50% to 100%. A Hybrid Thermal

Protection System consisting of a porous, refractory ceramic spinel matrix filled with a polymeric fibre-reinforced composite or a solid absorbing heat by the enthalpy of the solid to liquid phase transition. In both cases the filler material acts as a heat sink. The potential advantage of such a multi-composite structure is the ability to sustain and dissipate high thermal fluxes without losing its mechanical integrity, owing to the synergistic inter-functionality of the intertwined sub-systems. Developed and optimised for a particular application, it has the potential to offer significant benefits and advantages over existing systems enabling multiple atmospheric entry use: good thermal insulation by the use of a porous high-temperature ceramic, sufficient heat absorption by the contained ablative or phase-transition material, significantly reduced possibility of damage or loss of material by vibration or during flight, very high impact strength against droplets or micrometeorites, relatively low cost and ease of production and installation.

SHS Pigments and Solution-Combustion Pigments. The SHS method has the capability of producing almost any color and hue and the spinel based pigments are characterized by their very good color and chemical stability at elevated temperatures, good dispersity and low production cost. Extensive research over many years at the Institute of Combustion Problems in Kazakhstan and at the NCSR “Demokritos” in Greece, has made possible the elucidation of the underlying regularities of color formation by SHS. Practically all parameters of SHS spinel pigments examined have been found to be in agreement with the specifications demanded by industry. They offer high coloring power, good covering power in paints, good oil absorption, light stability and corrosion resistance. SHS pigments were produced on the base of different ore materials and wastes of productions. A number of natural were processed by SHS and a significant number of feasible pigments were successfully produced. The ores studied contained various sulfate and sulfide minerals, a range of mixed oxides and carbonates such as bauxites, marbles, iron pyrites, chromite as well as various industrial wastes of the production of lead, chrome and aluminum. SHS spinel pigments were produced and applied in plastics, cosmetic, paints, ceramic, metal and porcelain glazes, paper and glass in the industrial scale. Systematic studies of solution combustion synthesis of pigments show prospective of this method for synthesis nano-size pigments for different applications.

MODELS OF STEADY STATE SHS REGIMES AND THRESHOLD BEHAVIOR FOR SINGLE- AND MULTISTAGE REACTIONS IN MULTILAYERED FOILS

T.V. Zaporozhets*, A.M. Gusak

Cherkasy National University, 81, blvd. Shevchenko, Cherkasy, 18017, Ukraine

* zaptet@ukr.net

SHS, propagating along multilayered foils, is now actively applied to welding of metals and even intermetallics [1, 2]. In such kind of applications one should control the propagation velocity, reaction front width, temperature increase and the heat outflux. Complicated phase diagrams of the used systems (AlNi, TiAl) lead to hardly predicted competition of exo- and endothermic reactions [3]. We use physical approach to such systems (instead of chemical one) treating reactions as the phase transformations in the concentration gradient (reactive diffusion). Kinetics of SHS is determined also by the heat out-flux across the side surface.

We suggest a chain of SHS models of increasing complexity:

1. Crude analytical model for steady-state propagation of SHS (without rigorous self-consistent calculation of the temperature profile within the reaction front). This approximation fairly well describes the propagation velocity of SHS-front after introducing only one fitting parameter p :

$$V = \sqrt{p \frac{2}{c_\delta(1-c_\delta)} \frac{a^2 D_{\delta 0}^w \Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} T_0 (k_B T_f + Q_\delta)}{4l^2 - \Delta y_0^2} \frac{T_0 (k_B T_f + Q_\delta)}{Q_\delta^2 (T_f - T_0)} \exp\left(-\frac{Q_\delta}{k_B T_f}\right)},$$

where the premixing thin layer of product phase with thickness Δy_0 exists at each interface of multilayer period $4l$, c_δ is the average concentration, $D_{\delta 0}^w$, Q_δ diffusivity parameters (preexponential factor and activation energy), $\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)}$ driving force of transformation per atom

(reaction $\alpha + \zeta \rightarrow \delta$), a^2 thermal diffusivity, and $T_f = T_0 + \frac{\Delta g_{\delta(\alpha,\zeta)} 2l - \Delta y_0}{c_p \rho \Omega 2l}$ maximal temperature in

front.

2. Phenomenological numerical model of SHS with formation of single compound as a reaction product by diffusion-controlled diffusion with heat source at the moving interface boundaries gives,

qualitatively, the same results as the previous model [4] with distributed heat sources in the diffusion zone. Model is steady-state and based on iterative solution of reactive diffusion and heating equations;

3. Phenomenological model of one-by-one phase formation in the SHS front. Second phase starts growing after consumption of one of the initial reagents by the first phase to grow.

4. Input of nonequilibrium vacancies into SHS reaction is modeled for two competing nonequilibrium effects: (a) finite rate of vacancy relaxation (in comparison with the rate of temperature increase in the reaction front); (b) preexisting vacancies and voids in the multilayer produced by intensive deposition process.

5. Analytical model of single phase growth for SHS along the foil between the two metallic plates with account of side heat flux. Threshold criteria are found for reaction propagation.

6. Mesoscopic model of multistage SHS reaction taking into account automatically all possible phase transformations but neglecting the nucleation barriers. This model seems to be most "honest" but takes a lot of computing time.

Some of the results proposed for discussion:

1. SHS demonstrates a scaling behaviour: product of front velocity and of multilayer period depends only on one parameter – multilayer efficiency.

2. The finite rate of vacancy relaxation leads to very substantial decrease of the flame propagation velocity and to the broadening of the flame front.

3. Rather simple analytic fittings for the reaction threshold parameters are obtained.

REFERENCES

- [1] A.S. Rogachev, *Russ. Chem. Rev.*, 77, (2008) 21–37.
- [2] A.I. Ustinov, Yu.V. Falchenko, A.Ya. Ishchenko, G.K. Kharchenko, T.V. Melnichenko, A.N. Muraveynik, *Intermetallics*, 16, (2008) 1043–1045.
- [3] O.B. Kovalev, V.A. Neronov, *Fiz. Goreniya Vzryva*, 40 (2), (2004) 52–60.
- [4] B. Mann, A.J. Gavens, M.E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, T.P. Weihs, *J. Appl. Phys.*, 82, (1997) 1178–1188.

TIME OF INDUCTION OF THERMAL EXPLOSION IN THE PRESENCE OF TEMPERATURE VARIATIONS OF MEDIUM

K.N. Zhil'tsov ^{*2}, A.S. Shteinberg ¹, V.A. Gorelski ², A.A. Yashchuk ²

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117 977 Russia

² Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University, pr. Lenina 36, Tomsk, 634050 Russia

* Konstantin@niipmm.tsu.ru

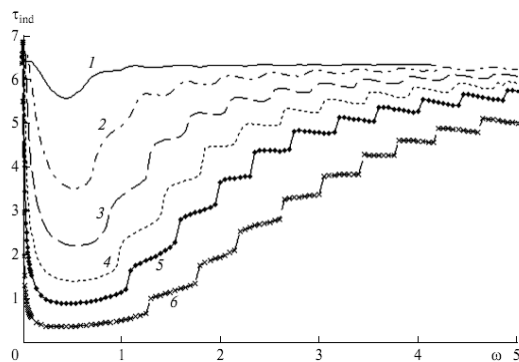
Necessity of exploration of influence of oscillations of exterior temperature on parameters of thermal spontaneous ignition is bundled to problems of security of a fire safety natural and industrial purpose. It is known, that a self-heating of such materials completed by spontaneous ignition as peat, a dry grass, etc. is the parent of many forest fires. Analogous processes are explicated in large storages of grain and rice. Essentially, that in these requirements a self-heating flows past in the presence of periodic high-frequency (diurnal) and low-frequency (seasonal) temperature variations of air which amplitude is great enough.

The modern theory of thermal explosion has been developed only for processes occurring at a constant or linearly increasing temperature of the ambient medium around the reactive material.

In our preceding operations the calculations characterizing qualitative singularities of process [1] have been carried out, and quantitatively displayed as temperature variation influence a critical requirement of thermal explosion [2]. It was established that oscillations in the temperature of the ambient medium could substantially influence the conditions of initiation of thermal explosion. Calculations showed that, even at moderate oscillations of the ambient temperature, thermograms of self-heating near the critical limit exhibit a peculiar behavior.

In the offered report which is prolongation of indicated operations, theoretically examine how the

parameters of ambient temperature oscillations influence the critical conditions and induction period of thermal explosion are analysed. The calculations were performed using the simplest kinetics law of isothermal transformation, i.e., for a first-order reaction. In calculations it was used offered in [2] set of equations in the dimensionless variables with saving of scales of the magnitudes accepted in



the classical theory of thermal explosion [3]. So in the capacity of a time scale period of oscillations is accepted not, and adiabatic induction period at temperature T^* about which there are oscillations. The basic attention is given amplitude agency θ_A and frequencies ω temperature oscillations of an environment on magnitude of induction period τ_i . The equations were solved numerically using the finite difference method [2].

The dependences of the induction period τ_{ind} on the frequency and amplitude of temperature oscillations are displayed in Figure.

Effects of the calculations made in a wide interval of a variation of parametres of process, allow to make two following basic leading-outs:

1. Influence of temperature oscillations on a critical requirement and induction period at enough high frequencies and in the field of rather small amplitudes insignificantly;
2. In the field of small frequencies agency of parametres of temperature oscillations on a critical requirement and especially – on induction period even at rather small amplitudes can be very strong.

REFERENCES

- [1] A.S. Shteinberg, V.A. Gorelski, H.J. Viljoen, et al., In: Proc. V Intern. Conf. “Wildlife Fires”, Tomsk: Izd. Tomsk. Univ., 2003, pp. 304–305.
- [2] A.S. Shteinberg, S.I. Khudyaev, Dokl. Akad Nauk, 403, (2005) 1–4.
- [3] A.G. Merzhanov, V.V. Barzykin, V.G. Abramov, Khim. Fiz. 15 (1996) 3–44.
- [4] V.A. Gorelski, A.A. Yashchuk, A.S. Shteinberg, Khim. Fiz., 29, (2010) 37–41.
- [5] A.G. Strunina, V.T. Abramov, A.G. Merzhanov, Fiz. Goreniya Vzryva, no. 2, (1966) p. 200.

ОТ ЦЕПЕЙ МАРКОВА И ЧИСЕЛ ФИБОНАЧЧИ К ТЕПЛОВОМУ ВЗРЫВУ

Г.В. Жижин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 1932326 Россия
mailto:gv@nwpi.ru

Строится теория цепных реакций в газовой фазе на основе современных математических знаний. Вводится матрица вероятности перехода от активных частиц одного типа к активным частицам другого типа, сумма вероятностей по любой из строк которой может отличаться от единицы. Это, соответствует возможности образования нескольких активных частиц из одной активной частицы в элементарном акте разветвлённой цепной реакции, и принципиально отличает разрабатываемую теорию от известной теории цепей Маркова, в которой сумма вероятностей по любой из строк матрицы вероятности перехода из состояния в состояние обязана быть равным единице. При этом сохраняется основное условие цепей Маркова - зависимость результата последующего случайного события в последовательности случайных событий только от результата предыдущего случайного события.

На основе анализа графа разветвлённой цепной реакции, имеющего вид дерева с корнем – начальной активной частицей, показано, что в отсутствие обрыва цепи количества всех активных частиц разного типа на каждом уровне ветвления дерева образуют ряд Фибоначчи. Количества активных частиц каждого типа на каждом уровне ветвления дерева также образуют ряд Фибоначчи или ряд, связанный с рядом Фибоначчи. Наличие в цепной разветвлённой реакции обрыва цепи приводит к отклонению указанных количеств активных частиц от ряда Фибоначчи, и это отличие тем больше, чем больше вероятности обрыва цепи.

На основе дерева цепной реакции, с использованием матрицы вероятности перехода между активными частицами разного типа, с помощью суммирования рядов получены точные общие выражения для математических ожиданий длины цепи в случае неразветвлённой, разветвлённой и полностью разветвлённой цепной реакции с любым количеством типов активных частиц. Проведено сравнение полученных точных выражений длины цепи с известными формулами, полученными ранее на основе простых физических допущений. Обнаружена принципиальная разница между точными и приближёнными выражениями длины цепи.

С использованием точных выражений длины цепи исследована скорость цепных реакций и зависимость её от температуры. Определены условия возникновения взрывного развития цепных реакций, приводящего в случае экзотермических элементарных актов реакции к тепловому взрыву.

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ ЗАЖИГАНИЯ

В.Е. Зарко

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия
zarko@kinetics.nsc.ru

Тепловая теория зажигания имеет дело с тепловым инициированием экзотермических химических реакций. Доклад посвящен проблеме зажигания энергетических конденсированных систем (ЭКС), способных реагировать в конденсированной и газовой фазах. Исторически, физические представления о зажигании ЭКС были сформулированы на основе анализа результатов воздействия тепловых источников малой и умеренной интенсивностей. При этом использовались плодотворные идеи Н.Н. Семенова о развитии теплового взрыва в реагирующей среде при выполнении условия, что скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода из зоны химреакции.

Фактически зажигание следует трактовать как тепловой взрыв в локальной пространственной зоне. Зажигание ЭКС на практике осуществляется путем интенсивного воздействия внешнего источника тепла (излучение, конвекция, кондукция, пр.) на поверхность исследуемого вещества, длящегося неограниченно во времени, либо в течение ограниченного периода. В первом случае задача состоит в регистрации момента зажигания и определении соответствующих этому моменту величин температуры поверхности и количества тепла, полученного веществом. Во втором случае возникает вопрос о возбуждении волны самоподдерживающегося горения после прекращения действия импульса тепла. Видно, что первый случай имеет в большей степени академический смысл, а второй имеет важное практическое значение.

В случае действия непрерывного источника тепла требуется сформулировать критерий зажигания, тогда как при действии импульсного нагрева такой необходимости не существует, а основная задача состоит в определении достаточных условий для перехода к самоподдерживающемуся горению вещества. Во избежание терминологической путаницы правильнее процесс возбуждения экзотермической химической реакции при непрерывном действии источника тепла называть воспламенением, а процесс перехода к самоподдерживающемуся горению – зажиганием.

В 1928 г. Н.Н. Семенов математически описал критическое условие самовоспламенения в форме касания кривой теплоприхода от химической реакции и прямой теплоотвода. Далее большой вклад в эту теорию внес Д.А. Франк-Каменецкий, работы которого стали известными на Западе с 1945 г. Затем, в 1960-х годах теория теплового взрыва получила значительное развитие и обобщение в работах А.Г. Мержанова и его сотрудников. В частности, в работе Барзыкина–Мержанова была получена формула критического условия взрыва для произвольного значения числа Bi . Предельные значения критерия воспламенения при $Bi = 0$ и $Bi = \infty$ ранее были рассчитаны Н.Н. Семеновым и Д.А. Франк-Каменецким. Изучение воспламенения имеет большое значение с точки зрения определения кинетических параметров экзотермических реакций в условиях, имитирующих условия в волне горения, т.е. при коротких временах пребывания вещества в реакционной зоне и крутых температурных градиентах. В соответствии с местом протекания экзотермических реакций разработаны модели воспламенения по твердофазному (частный случай – гетерогенному) и газофазному механизмам [1]. Упомянутые частные модели дают возможность определения кинетических параметров глобальных экзотермических реакций в конденсированной или газовой фазе, соответственно. В докладе дан краткий обзор существующих представлений о зажигании ЭКС и приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных в ИХКГ СО РАН в течение последних десятилетий. Особое внимание уделено выбору критериев зажигания и исследованию устойчивости переходных процессов от зажигания к самоподдерживающемуся горению. Сформулированы задачи будущих исследований.

REFERENCES

- [1] V.N. Vilyunov, V.E. Zarko, *Ignition of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ

$\alpha \rightarrow \beta$ И $\beta \rightarrow \gamma$ В 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНЕ

В.В. Захаров*, Л.Н. Блинова, Б.Л. Корсунский

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*vzakh@icp.ac.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 20–135°C и 150–180°C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx изучена неизомермическая кинетика полиморфных превращений (ПП) $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ при различных скоростях нагрева V в диапазоне 0.5–5.0°C/мин, продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, массе навесок 4.8–14.2 мг поликристаллических образцов 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) (ромбич. призмы, 30–150 мк). На рис.1 приведены дифференциальные кривые теплопоглощения при ПП $\alpha \rightarrow \beta$ в диапазоне температур 20–135°C при различных скоростях сканирования по температуре, а на рис.2 - дифференциальные кривые при ПП $\beta \rightarrow \gamma$ в диапазоне 150–180°C при тех же скоростях нагрева образцов.

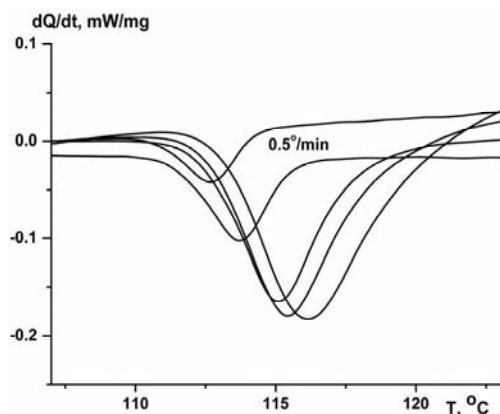


Рис. 1

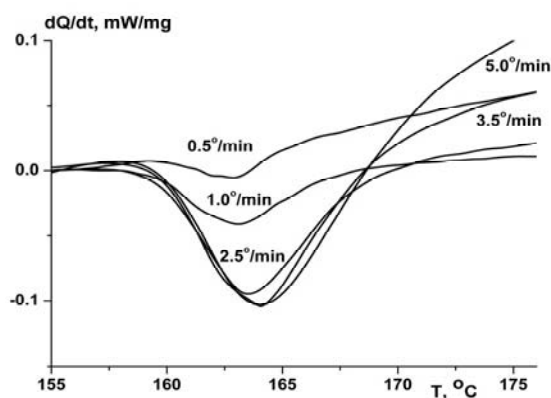


Рис. 2

В таблице представлены значения температур, при которых скорости полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов (T_1 – соответствует ПП $\alpha \rightarrow \beta$, а T_2 – ПП $\beta \rightarrow \gamma$).

С использованием уравнения Киссинджера [1] $\ln(V/T_{\max}^2) = -E/T_{\max} + const$, применяемого при изучении различных процессов, в том числе, полиморфных переходов, методами ДСК и

ДТА определены значения энергии активации ПП $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$) найдены значения энергии активации ПП $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$, равные соответственно 48.5 ± 1.5 ккал/моль ($r = 0.9985$) и 106.2 ± 3.5 ккал/моль ($r = 0.9984$).

V , град/мин	T_1 , °C	T_2 , °C
0.5	112.7	162.2
1.0	113.7	162.8
2.5	115.1	163.5
3.5	115.4	163.8
5.0	116.1	164.2

Сами эти величины, по-видимому, являются эффективными и отражают целую совокупность осуществляющихся процессов, в частности, коллективный характер взаимодействий в ходе зародышеобразования. Принимая во внимание высокие скорости ПП $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ в довольно узком температурном и временном диапазоне и рассматривая результаты сканирования со скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$ как квазиизотермические, приходим к выводу, что процесс ПП характеризуется индукционным периодом с ярко выраженным самоускорением (рис. 3).

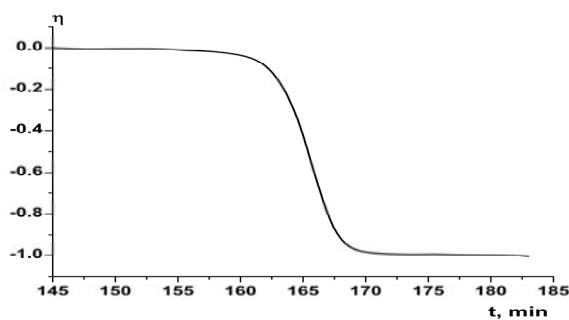


Рис. 3. Интегральная кривая теплопоглощения при ПП $\alpha \rightarrow \beta$ при сканировании $0.5^\circ/\text{мин}$.

Предварительные результаты обработки этих данных показывают, что кинетика полиморфного перехода, в частности, ПП $\alpha \rightarrow \beta$, описывается автокаталитическим уравнением первого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Е. Kissinger, Anal. Chem., 29 (11), (1957) 1702.

КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗОНЫ РЕАКЦИИ – НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ «БЕЗГАЗОВЫХ» СИСТЕМ

Б.С. Сеплярский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область
sepl@ism.ac.ru

В настоящее время для описания закономерностей горения "безгазовых" систем, используется теория, основанная на предположении о кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения [1, 2]. Одним из фундаментальных выводов этой теории являются вывод о наличии пределов горения при уменьшении диаметра образца, а также о монотонном характере зависимости скорости горения от диаметра – скорость горения падает вместе с уменьшением диаметра [2, 3]. Однако при попытке экспериментально определить величину критического диаметра для образцов, спрессованных из порошковых смесей титан – бор и цирконий – бор (типичных "безгазовых" систем) [4], были получены аномальные (с точки зрения современной теории "безгазового" горения) зависимости скорости горения от диаметра. Оказалось, что максимальное значение скорости горения наблюдалось при минимальной толщине образца, а на зависимости скорости горения от диаметра имеется минимум. 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 [5]. Оказалось, что скорость горения увеличивается в 7 раз при уменьшении толщины слоя H от 10 до 2 мм, а на пределе распространения ($H = 0.15\text{ мм}$) в 2 раза превышает скорость горения смеси при $H = 10\text{ мм}$.

Для объяснения этих и ряда других экспериментальных фактов автором статьи выдвинута гипотеза о том, что механизм горения быстрогорящих "безгазовых" систем в условиях постоянного внешнего давления также как и при направленной фильтрации примесных газов [6], когда образец помещен в газонепроницаемую трубку или специальную реакционную ячейку, определяется как конвективным, так и кондуктивным переносом тепла [7]. Причем, конвективный перенос тепла вызван движением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед и за слоем расплава. 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. На основе полученных соотношений объяснены имеющиеся экспериментальные данные по зависимостям скорости горения от диаметра (толщины пластин) и по влиянию дегазации [8] на процесс горения.

В работе [9] экспериментально изучалось влияние вида углерода, его структуры и размеров частиц на закономерности горения смеси Ti+C и свойства получаемого продукта. Самым удивительным результатом этой работы оказался тот факт, что увеличение удельной поверхности сажи не приводило к росту скорости горения, как следовало из теоретических моделей. В тоже время изменение скорости горения хорошо коррелировало с изменением структурности саж (способностью саж адсорбировать масло), которое характеризуется масляным числом A . Предложенный в данной работе конвективно-кондуктивный механизм горения "безгазовых" систем позволяет объяснить полученные в [9] зависимости скорости горения от масляного числа A . Факт увеличения скорости горения при уменьшении толщины образцов [4] в рамках новой модели горения тоже находит свое объяснение. Действительно, с уменьшением толщины образцов увеличивается скорость отвода примесных газов из зоны прогрева, что приводит к уменьшению давления примесного газа перед слоем расплава P_f и увеличению скорости проникновения расплава металла в холодные слои вещества, и, следовательно, к росту скорости горения. Особо хочется, выделить следующий результат: для гигроскопичных систем, предложено единое объяснение сильного влияния влажности на закономерности горения.

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 подвержена в серии экспериментальных работ выполненных недавно в Институте Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения РАН, с участием автора доклада [10–14]. При помощи разработанных в ИСМАН методик были получены экспериментальные доказательства кондуктивно-конвективного механизма горения во всех этих системах.

Литература

- [1] Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка, ИСМАН, 2000, 238 с.
- [2] Хайкин Б.И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. (1975) 227–244.

- [3] Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах. Физика горения и взрыва. 9(5), (1973), 613–626.
- [4] Филоненко А.К., Бунин В.А., Вершинников В.И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов. Химическая физика. 1(2), (1982), 260–264.
- [5] Пономарев М.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор. Доклады АН СССР. 340(5), (1995), 642–645.
- [6] Сеплярский Б.С., Ваганова Н.И. Конвективное горение “безгазовых” систем. Физика горения и взрыва. 37(4), (2001), 73–81.
- [7] Сеплярский Б.С.. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра. Докл. РАН. 396(5), (2004), 640–643.
- [8] Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лавренчук Г.В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем. В кн: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Матер. VI Всес. Симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1980. С. 74–77.
- [9] Шкиро В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС. Порошковая металлургия. 1979. № 3, 6–9.
- [10] Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Костин С.В., Брауэр Г.Б., Закономерности горения смесей Ti+0.5C и Ti+C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа. Физика горения и взрыва 45(1), (2009), 30–37.
- [11] Seplyarskii, B.S., Vadchenko, S.G., Kostin, S.V., and Brauer, G.B., Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System, Int. J. SHS, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 117-120.
- [12] Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Брауэр Г.Б., Костин С.В., Закономерности горения смесей Ni+Al насыпной плотности в потоке инертного газа. Химическая физика и мезоскопия, 10(2) (2008), 135–145.
- [13] Seplyarskii, B.S., Vadchenko, S.G., Kostin, S.V., and Brauer, G.B., Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 1. The Ni–Al System, Int. J. SHS, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 112–116.
- [14] Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Костин С.В., Закономерности горения смесей Zr+Al насыпной плотности в потоке инертного газа. Химическая физика и мезоскопия, 10(4) (2008) 410–418.

AUTHORS INDEX

Abdulkarimova D.S.	7	Ivleva T.P.	59
Aknazarov S.Kh.	52	Kadirova A.S.	70
Alvarez F.	114	Kharatyan S.L.	64
Amosov A.P.	15	Khina B.B.	66, 68
Aydelotte B.	129	Kirdyashkin A.I.	85
Bayrakova O.S.	52	Knyazeva A.G.	70
Belova E.V.	22, 107	Kochetov N.A.	103
Berlin A.A.	24	Korchagin M.A.	44
Bernard F.	25	Koshelev K.B.	46
Boyarchenko O.D.	28	Kosowski B.M.	43
Breidenich J.	129	Kozlov N.P.	54
Cao G.	38	Ksandopulo G.I.	52
Chizhik S.A.	36	Kudryashov A.E.	82
Corrias G.	38	Kurbatkina V.V.	103
De Luca L.T.	43	Letsko A.I.	130
Denisaev A.A.	24	Levashov E.A.	82, 84, 103
Dudina D.V.	44	Licheri R.	38
Filimonov V.Yu.	44, 46	Lyakhov N. Z.	130
Golovchenko N.Yu.	52	Maksimov Yu.M.	85
Gonzales M.	129	Mandrov I.V.	44
Gorelski V.A.	142	Mansurov Z.A.	7
Gotman I.	53	Martirosyan K.S.	86
Granat K.	98	Matvienko A.A.	36
Grigoreva T.F.	130	Merzhanov A.G.	59
Grishin Yu.M.	54	Mukasyan A.S.	24, 88
Gubarevich A.	7	Myasoedov B.F.	22, 107
Gusak A.M.	55, 140	Naplocha K.	98
Gutmanas E.Y.	53	Nazin E.R.	22, 107
Hayhurst A.N.	57	Nersisyan H.H.	136
		Niepce J.C.	25
		Odawara O.	7, 100

Oniashvili G.	102	Tavadze G.	102
Orrù R.	38	Thadhani N.	129
Patsera E.I.	103	Vadchenko S.G.	28
Pogozhev Yu.S.	82	Veretennikov V.A.	132
Rodin A.V.	22, 107	Vitiaz P.A.	130
Rogachev A.S.	88, 103	Vrel D.	28
Sachkova N.V.	28	White C.	114
Shafirovich E.	114	Won C. W.	136
Shteinberg A.S.	24, 142	Won H.II	136
Sidelnikov A.A.	36	Wu W.W.	7
Skryabin A.S.	54	Xanthopoulou G.	138
Smirnov N.N.	127	Yashchuk A.A.	142
Sorokova S.N.	70	Zamulaeva E.I.	82
Specht Paul	129	Zaporozhets T.V.	55, 140
Sytshev A.E.	28, 54	Zhil'tsov K.N.	142
Talako T.L.	130	Ваганова Н.И.	134, 135
Tananaev I.G.	22, 107	Вагнер Х.Г.	48
Авдеев В.Ю.	9	Вадченко С.Г.	72, 79, 116
Аврамчик А.Н.	11	Винокуров С.Е.	39
Азатян В.В.	20	Вьюнова И.Б.	105
Алдушин А.П.	13	Гаврищук Е.М.	31
Ассовский И.Г.	17	Гидаспов А.А.	9
Балабанов С.С.	31	Глаговский Э.М.	39
Блинова Л.Н.	147	Гордополов Ю.А.	41
Богданов А.И.	39	Грасс В.Э.	62
Боровинская И.П.	27	Дианов Е.	48
Боярченко О.Д.	72	Дорофеев Г.	48
Буравова С.Н.	30	Дроботенко В.В.	31
Бусурин С.М.	33	Дудина Д.В.	75
Бусурина М.Л.	33		
Бутаков А.А.	35		
Буфетов И.	48		

Емельянов А.	48	Новиков С.С.	105
Еремин А.	48		
Ефремов В.	48	Озерковская Н.И.	111
Жижин Г.В.	144	Пермин Д.А.	31
		Петров Е.В.	30
Зарко В.Е.	145	Пятаков Н.Ф.	105
Захаров В.В.	147		
		Рогачев А.С.	116
Илларионова Е.В.	33	Рогачев С.А.	80
Истомин П.В.	62	Руманов Э.Н.	134, 135
Камынина О.К.	72	Сайков И.В.	30
Коновалов Э.Е.	39	Сачкова Н.В.	33, 72, 116
Корсунский Б.Л.	147	Сеплярский Б.С.	149
Корчагин М.А.	73, 75	Сычев А.Е.	33, 72
Костин С.В.	77, 111		
Кочетов Н.А.	79	Умаров Л.М.	72
Красноперов Е.	48		
Кришеник П.М.	77, 80, 111	Филимонов В.Ю.	75
Куляко Ю.М.	39	Филимонов И.А.	90
Куприн А.В.	39	Фирсов А.Н.	111
Курбаткина В.В.	89	Фортов В.	48
Куроедов Ю.	48	Фролов А.	48
		Фролов С. М.	50
Левашов Е.А.	89		
Ляхов Н.З.	73	Цыганков П.А.	33
Манакова О.С.	89	Шевченко В.Я.	108
Марков А.А.	90	Шкадинский К.Г.	77, 80, 111
Мартиросян К.С.	90	Шкодич Н.Ф.	116
Мержанов А.Г.	135	Штейнберг А.С.	119
Михайлов А.В.	91, 96		
Мощенский Ю.В.	9	Юдинцев С.В.	39
Мясоедов Б.Ф.	39		
		Яндлер Х.	48
Надуткин А.В.	62		