

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ
МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. А.Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСМАН)**

ТРУДЫ

**ЕЖЕГОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ИСМАН**

03–04 апреля 2019 года

Черноголовка 2019

УДК 542.913; 544.778.4

ББК 24.6; 34.39; 30.36

Труды Ежегодной научной конференции ИСМАН (03–04 апреля 2019 г., Черноголовка) / [Под редакцией М.И. Алымова, О.К. Камыниной]. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2019. 156 с.

eISBN 978-5-94588-172-3

©ИСМАН, 2019
©Авторы, 2019
©ТОРУС ПРЕСС, 2019

В 2013 году Ученый совет ИСМАН принял решение организовать Ежегодную научную конференцию ИСМАН и учредить премию имени академика Александра Григорьевича Мержанова. Конференция продолжает традиции ежегодных конкурсов научных работ сотрудников Института и проводится с целью подведения итогов научной деятельности и выявления наиболее значимых результатов, полученных сотрудниками в истекшем году или в предшествующие годы. Итоги работы конференции подводятся по результатам тайного голосования членов Ученого совета Института. По итогам работы конференции присуждаются одна первая премия — премия имени академика А.Г. Мержанова, две вторых и три третьих премии. С 2016 года издаются труды Конференции.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Алымов М.И. — д.т.н., член-корреспондент РАН

Секретарь: Камынина О.К. — к.ф.-м.н.

Члены оргкомитета:

1. Алдушин А.П., д.ф.-м.н.
2. Баринова Т.В., к.х.н.
3. Борщ В. Н., к.х.н.
4. Вадченко С. Г., к.ф.-м.н.
5. Горшков В.А., д.т.н.
6. Грачев В. В., к.ф.-м.н.
7. Капустин Р. Д., к.т.н.
8. Карпов М. И., д.т.н., чл.-корр. РАН
9. Ковалев Д. Ю., к.т.н.
10. Кришеник П. М., д.ф.-м.н.
11. Рогачев А. С., д.ф.-м.н.
12. Рощупкин Д.В., д.ф.-м.н.
13. Рубцов Н.М., д.х.н.
14. Санин В. Н., д.т.н.
15. Сеплярский Б. С., к.ф.-м.н.
16. Сычев А. Е., к.т.н.
17. Чепайкин Е. Г., к.х.н.
18. Шкадинский К. Г., д.ф.-м.н.
19. Щербаков В. А., д.ф.-м.н.
20. Юхвид В. И., д.т.н.

Ответственный редактор — д.т.н., чл.-корр. РАН Алымов М. И.

Содержание

Программа Ежегодной научной конференции ИСМАН	6
<i>А.П. Алдушин</i>	
О СТАБИЛИЗАЦИИ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В ПРОТОЧНОМ СВС РЕАКТОРЕ	8
<i>Д.Е. Андреев, Ю.С. Вдовин, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев</i>	
ГОРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В	
ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{V}$	13
<i>Т.В. Баринаова, В.Ю. Баринов, И.Д. Ковалев, В.Н. Семенова, Т.Г. Аюпджанян, Н.И. Мухина</i>	
СВС 2D – НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	20
<i>М.Л. Бусурина, А.Е. Сычев, И.Д. Ковалев, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова</i>	
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$	25
<i>Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Рогачев А.С.</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ	31
<i>В.В. Загоржевский, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалев</i>	
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ	36
<i>Д.М. Икорников, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОСВОЕНИЮ АРКТИКИ	43
<i>Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, А. Fourmont</i>	
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ FeNiCoCrMn И FeNiCoCrTi ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1000°C	48
<i>Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ СВС ПРОЦЕССАХ НА ПРИМЕРЕ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СОСТАВНОЙ СМЕСИ $(\text{Ni}+\text{Al})-(\text{Ti}+\text{C})$	56
<i>Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский</i>	
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОБРАЗЦОВ ИЗ ИСХОДНОЙ И АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $\text{Ti}+\text{Ni}$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ	60
<i>П.М. Кришеник, С.В. Костин</i>	
КОНКУРЕНЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ЧЕРЕЗ ПРЕГРАДУ	65
<i>Т.Г. Лисина, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков</i>	
УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $\text{Ti} + x\text{C}$	70
<i>А.Ю. Малахов, И.В. Сайков, И.В. Денисов, Б.А. Романцев, Ю.В. Гамин</i>	
РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	74
<i>П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.Ю. Хоменко, Н.В. Сачкова</i>	
СВС – МЕТАЛЛУРГИЯ БОРИДОВ ХРОМА И ТИТАНА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ	79
<i>Д.В. Ноняк, О.Л. Первухина</i>	

ЭВОЛЮЦИЯ ЗОН КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В БИМЕТАЛЛЕ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА	85
<i>Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, В.А. Щербаков</i>	
КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ НА НОСИТЕЛЕ $TiB_2-Al_2O_3$ С КОБАЛЬТОВОЙ АКТИВНОЙ ФАЗОЙ	89
<i>С.А. Рогачев</i>	
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Ti-Al$	94
<i>Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш</i>	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАМЁН РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАНО – КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПРЕПЯТСТВИЯМИ КОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ	98
<i>Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш</i>	
ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД-ВОЗДУХ И ВОДОРОД-МЕТАН-ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ	104
<i>Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш</i>	
ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЛИНУ СКАЧКА ПЛАМЕНИ ПОСЛЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЧЕРЕЗ МАЛОЕ ОТВЕРСТИЕ	110
<i>В.Г. Саламатов, А.И. Курдюшкин</i>	
ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КОРОТКОВОЛНОВОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА РЕАКЦИЙ СВС	116
<i>А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Р.А. Григорян</i>	
ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС СВС В ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЕ $Ti-Al-O_2$	119
<i>И.И. Чуев, Д.Ю. Ковалев, С.В. Коновалихин, С.А. Гуда</i>	
РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНОСТИ КАППА ФАЗ $Me_{3+x}W_{10-x}C_{3+y}$ ($Me=Fe,Co,Ni$)	124
<i>К.Г. Шкадинский, Н.И. Озерковская, П.М. Кришеник</i>	
БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В УСЛОВИЯХ ГРАВИТАЦИОННОГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	129
<i>А.В. Щербаков, В.А. Щербаков, С.Г. Вадченко</i>	
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ TiB_2-CrB и ZrB_2-CrB , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	134
<i>В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, С.Г. Вадченко</i>	
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $TaC-ZrC$	137
<i>А.С. Шукин, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалёв, А.Е. Сычёв</i>	
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВС-ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ $Ta-Ni-Al$	141
<i>В.И. Юхвид, С.Л. Силяков, В.А. Горшков, Т.И. Игнатьева</i>	
О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТЫХ ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА	147

ПРОГРАММА

Ежегодной научной конференции ИСМАН

Сессия № 1.

03 апреля 2019 г., 10-00 (председатель сессии – чл.-корр. РАН М.И. Алымов)

1. **Шкадинский К.Г., Озерковская Н.И., Кришеник П.М.** БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В УСЛОВИЯХ ГРАВИТАЦИОННОГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
2. **Алдушин А.П.** О СТАБИЛИЗАЦИИ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В ПРОТОЧНОМ СВС РЕАКТОРЕ
3. **Кришеник П.М., Костин С.В.** КОНКУРЕНЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ЧЕРЕЗ ПРЕГРАДУ
4. **Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.** ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАМЁН РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАНО – КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПРЕПЯТСТВИЯМИ КОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ
5. **Рогачев С.А.** МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-Al
6. **Лисина Т.Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.** УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ Ti + xC
7. **Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.** ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД-ВОЗДУХ И ВОДОРОД-МЕТАН-ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ

Сессия № 2.

03 апреля 2019 г., 14-30 (председатель – к.ф.-м.н. В.В. Грачев)

1. **Юхвид В.И., Силяков С.Л., Горшков В.А., Игнатъева Т.И.** О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТЫХ ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА
2. **Барина Т.В., Барин В.Ю., Ковалев И.Д., Семенова В.Н., Акопджанян Т.Г., Мухина Н.И.** СВС 2D – НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Si₂N₂O
3. **Закоржевский В.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д.** САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ α-Si₃N₄ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ
4. **Бусурина М.Л., Сычев А.Е., Ковалев И.Д., Карпов А.В., Сачкова Н.В.** САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ 2Co-Ti-Al
5. **Тарасов А.Г., Студеникин И.А., Григорян Р.А.** ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС СВС В ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЕ Ti-Al-O₂
6. **Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.** ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ СВС ПРОЦЕССАХ НА ПРИМЕРЕ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СОСТАВНОЙ СМЕСИ (Ni+Al)-(Ti+C)
7. **Андреев Д.Е., Вловин Ю.С., Юхвид В.И., Сачкова Н.В., Ковалев И.Д.** ГОРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ MoO₃/Al/Si/V

Сессия № 3.

04 апреля 2019 г., 10-00 (председатель – д.ф.-м.н. А.С. Рогачев)

1. **Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.** ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЛИНУ СКАЧКА ПЛАМЕНИ ПОСЛЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЧЕРЕЗ МАЛОЕ ОТВЕРСТИЕ
2. **Саламатов В.Г., Кирдяшкин А.И.** ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КОРОТКОВОЛНОВОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА РЕАКЦИЙ СВС
3. **Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Рогачев А.С.** МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ
4. **Чуев И.И., Ковалев Д.Ю., Коновалихин С.В., Гуда С.А.** РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНОСТИ КАППА ФАЗ $Me_{3+x}W_{10-x}C_{3+y}$ (Me=Fe,Co,Ni)
5. **Щукин А.С., Коновалихин С.В., Ковалёв Д.Ю., Сычёв А.Е.** КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВС-ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ Ta-Ni-Al
6. **Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Fourmont A.** РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ FeNiCoCrMn И FeNiCoCrTi ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1000°C
7. **Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А.** КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ НА НОСИТЕЛЕ $TiV_2-Al_2O_3$ С КОБАЛЬТОВОЙ АКТИВНОЙ ФАЗОЙ

Сессия № 4

04 апреля 2019 г., 14-30 (председатель – д.т.н. В.Н. Санин)

1. **Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Вадченко С.Г.** ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TaC–ZrC
2. **Щербаков А.В., Щербаков В.А., Вадченко С.Г.** ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ TiV_2-CrV и ZrV_2-CrV , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
3. **Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.** ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОБРАЗЦОВ ИЗ ИСХОДНОЙ И АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti+Ni ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
4. **Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В.** СВС - МЕТАЛЛУРГИЯ БОРИДОВ ХРОМА И ТИТАНА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ
5. **Малахов А.Ю., Сайков И.В., Денисов И.В., Романцев Б.А., Гамин Ю.В.** РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
6. **Икорников Д.М., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н.** ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОСВОЕНИЮ АРКТИКИ
7. **Ноняк Д.В., Первухина О.Л.** ЭВОЛЮЦИЯ ЗОН КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В БИМЕТАЛЛЕ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

О СТАБИЛИЗАЦИИ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В ПРОТОЧНОМ СВС РЕАКТОРЕ

А.П. Алдушин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

analdushin@mail.ru

Основу технологии получения материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) составляет процесс сжигания порошков в замкнутых реакторах периодического действия [1, 2]. Полный цикл работы такого реактора включает несколько последовательных стадий, в ряду которых, как собственно синтез, так и ряд вспомогательных времязатратных операций: загрузка, охлаждение, выгрузка, очистка реактора. Наряду с периодическими реакторами в химической технологии широко используются реакторы непрерывного действия, более эффективные (по сравнению с периодическими) при наработке больших партий продукта. Эти реакторы представляют собой устройства открытого типа с постоянной подачей реагентов на входе и оттоком продуктов на выходе из реактора. В настоящей работе рассматривается вопрос о принципиальной возможности реализации процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых материалов в реакторах непрерывного действия. В отличие от изотермических процессов химического синтеза с непрерывной конверсией вещества по ходу его движения в канале реактора, процессы СВС протекают в автоволновом фронтальном режиме, при котором образование продуктов происходит в сравнительно узкой зоне горения, распространяющейся со скоростью U навстречу потоку реагентов.

Схематическое представление процесса СВС в проточном реакторе показано на рисунке 1. Электропривод (1) винтового шнека обеспечивает подачу шихты из бункера (2) в трубчатый реактор. В начале процесса реактор заполняется реакционной шихтой (3), после чего производится инициирование волны горения (5), бегущей по неподвижной шихте. Для реализации стационарного режима работы реактора необходимо стабилизировать фронт реакции внутри реактора путем встречной подачи шихты. Вопрос о горении в потоке реагента, впервые поставленный Я.Б. Зельдовичем [3], рассматривался в ряде работ [4, 5]. Было показано, что при подаче реагирующей

смеси со скоростью V , меньшей нормальной скорости горения U , зона реакции стабилизируется на некотором расстоянии X_f от входа в реактор. В приближении узкой зоны реакции величина X_f определяется выражением:

$$X_f = L_0 \frac{U}{V} \ln\left(1 - \frac{Z}{2 \ln(V/U)}\right). \quad (1)$$

Здесь $L_0 = \chi/U$ – ширина прогретого слоя в бегущей волне горения, χ – температуропроводность шихты, Z – число Зельдовича.

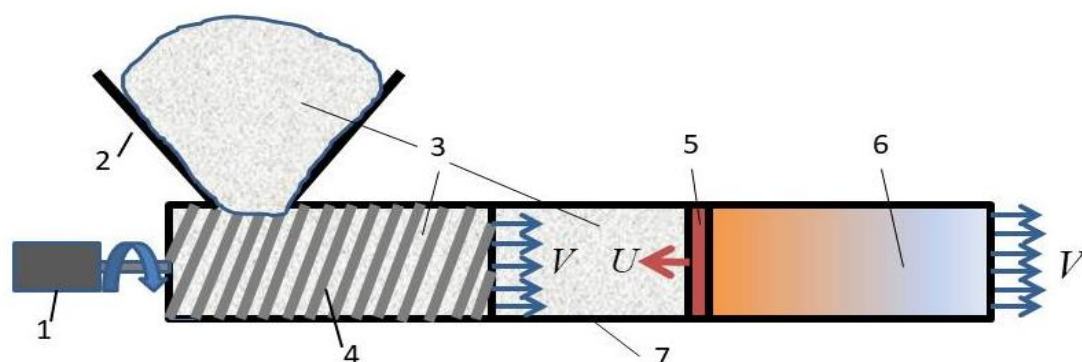


Рис. 1. Принципиальная схема проточного СВС реактора непрерывного действия. 1 – электропривод винтового шнека, 2 – бункер, 3 – шихта, 4 – шнек, 5 – зона горения, 6 – продукты синтеза, 7 – стенки реактора

Функция $X_f(V)$ имеет немонотонный характер (рисунок 2). При численном моделировании удается воспроизвести лишь одну – возрастающую ветвь зависимости координаты фронта от скорости потока реагирующей смеси. При уменьшении скорости потока ниже порогового значения, соответствующему минимуму на кривой $X_f(V)$, режим горения не поддерживается.

На рисунке 3 показаны распределения температуры и концентрации реагента в реакторе, полученные в результате решения нестационарной задачи о протекании процесса СВС в условиях проточного реактора с фиксированной температурой ($T = T_0$) смеси на входе в реактор. В зависимости от значений определяющих параметров может реализоваться стационарный режим с не меняющимся во времени распределением величин или автоколебательный режим с осциллирующими значениями температуры, концентрации и координаты зоны реакции.

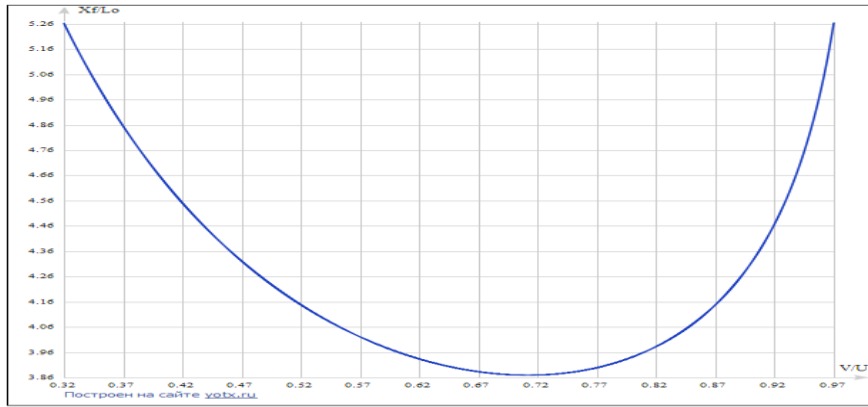


Рис. 2. Зависимость расстояния фронта горения от входа в реактор от скорости подачи ШИХТЫ

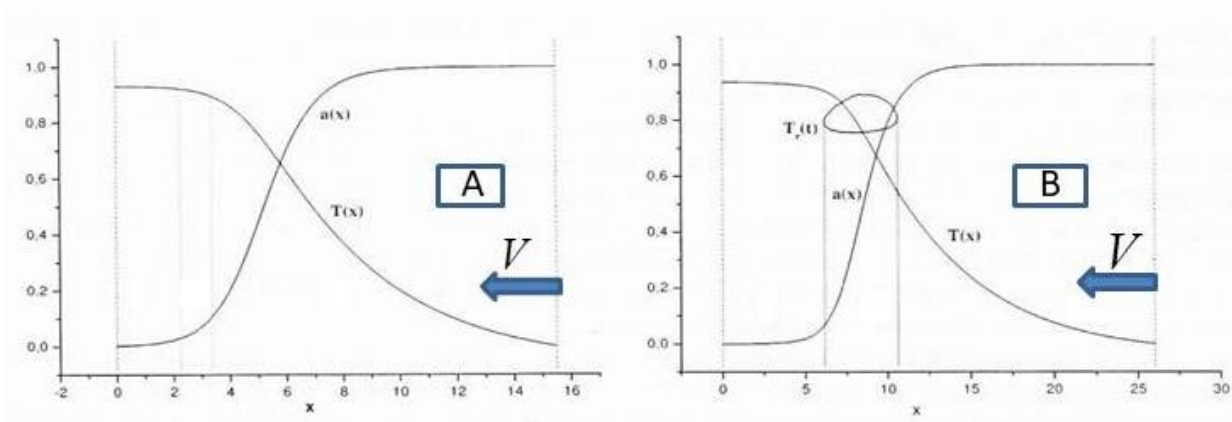


Рис. 3. Распределение мгновенных значений концентрации горючего $a(x)$ и безразмерной температуры $T(x) = (T_2 - T) / (T_2 - T_0)$ в реакторе. А – стационарный режим, В – автоколебательный. Кривая $T_r(t)$ показывает изменение температуры в точке максимума скорости тепловыделения

Приближенная оценка (1) и численные расчеты показывают, что для стабилизации зоны реакции вблизи входа длина реактора должна превышать некоторый критический размер порядка ширины зоны горения, а скорость подачи шихты должна быть меньше, чем скорость распространения фронта реакции по неподвижной смеси. Практическая реализация режима стабилизации зоны горения вблизи входа в реактор сильно затруднена, поскольку предполагает поглощение теплового потока из зоны реакции в свежую смесь неким охлаждающим агентом. Более реалистичным является вариант фиксации зоны горения в глубине реактора на расстояниях, существенно превосходящих ширину зоны горения, не требующий охлаждения втекающего реагента. Однако в данном случае необходимо использовать специальное устройство, обеспечивающее стабилизацию зоны горения. Вариантом

такого устройства может быть система, поддерживающая постоянство температуры в заданной точке реактора путём регулирования скорости подачи шихты V в реактор.

На рисунке 4 представлены результаты численного моделирования процесса СВС в проточном реакторе в условиях корреляции потока V со значением температуры T в заданной точке χ_* реактора.

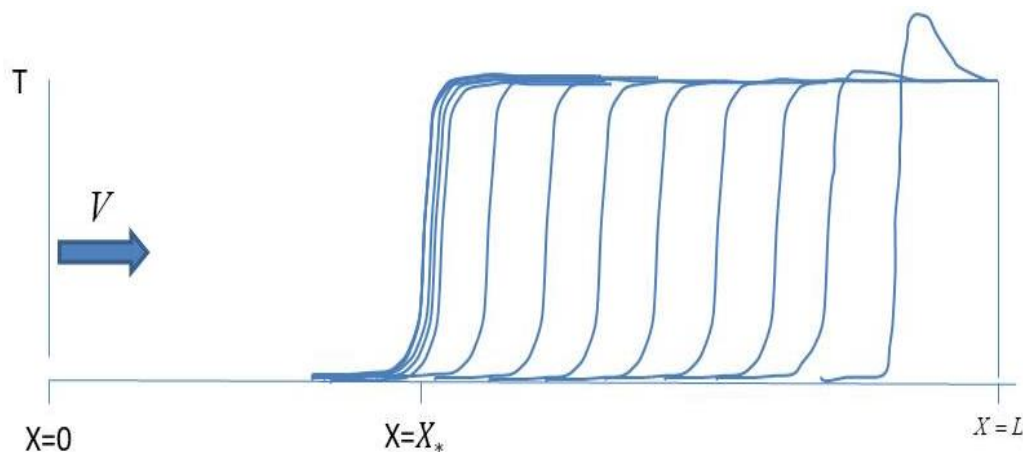


Рис. 4. Температурное поле в реакторе вытеснения при стабилизации зоны синтеза посредством корреляции скорости подачи шихты V и значения температуры в заданной точке χ_* реактора

Началом процесса ($t = 0$) является подача поджигающего импульса на выходе из реактора ($x = L$), инициирующего распространение волны реакции по неподвижной шихте, заполняющей реактор. В момент времени $t = t_*$ датчик, установленный на выбранном расстоянии X_* от входа в реактор, фиксирует повышение температуры $T(X_*)$ до выбранного (близкого к T_0) значения T_* , и включается подача шихты со скоростью $V_* = L/t_*$. В дальнейшем скорость подачи V увеличивается при повышении температуры $T(X_*)$ или уменьшается в случае её понижения по заданному алгоритму. В результате удается стабилизировать зону горения в окрестности выбранной точки $\chi = \chi_*$, как в случае стационарного, так и автоколебательного режимов распространения волны реакции.

Предложенная схема стабилизации не является единственно возможной, но представляется вполне реалистичным вариантом организации непрерывного процесса СВС в проточном реакторе вытеснения.

Литература

- [1] В.К. Прокудина, В.И. Ратников, В.М. Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий, Процессы горения в химической технологии и металлургии, под ред. А.Г. Мержанова, Черноголовка, 1975, 290 с.
- [2] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид, Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. МИСиС, Москва, 2011, 378 с.
- [3] Р.М. Зайдель, Я.Б. Зельдович, Журнал Прикладной механики и технической физики, 4, (1962) 27.
- [4] А.Г. Мержанов, Б.И.Хайкин. Теория волн горения в гомогенных средах, Черноголовка, 1992, 160 с.
- [5] Б.И. Хайкин, Э.Н. Руманов, Физика горения и взрыва, 11, (1975) 671.

ГОРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ MoO₃/Al/Si/B

Д.Е. Андреев*, Ю.С. Вдовин, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*yukh@ism.ac.ru

Одним из важнейших достоинств СВС-процессов является способность создавать новые эффективные материалы непосредственно в ходе быстрых химических превращений. Это объясняется необычными условиями синтеза, характеризующимися высокими температурами (4000° С). Необычные условия синтеза приводят к тому, что физические свойства СВС-продуктов отличаются от аналогичных продуктов, полученных другими методами, т.е., как правило, приходится иметь дело с новыми материалами [1]. Такими материалами могут быть жаропрочные композиционные материалы или суперсплавы. В предыдущих исследованиях, в рамках европейского проекта «Ultra high temperature materials for turbines» (ULTMAT), методами порошковой металлургии были получены легированные сплавы молибдена с кремнием и бором, показавшие рекордно высокие жаропрочность и жаростойкость по сравнению с никелевыми суперсплавами [2].

Температура плавления композиционных материалов на основе силицидов молибдена с легирующими добавками (Nb, В, С и др.) может превышать 1900° С. Эти материалы обладают высокой прочностью и стойкостью к окислению, а по температуре – на 150° больше по сравнению с никелевыми суперсплавами. Также они имеют большой потенциал для реализации в авиационном двигателестроении.

Целью работы являлось получение в режиме горения литых композиционных материалов на основе Mo-Si-B (Mo–96,2%; Si–2,8%; В–1,0%.) методом центробежной СВС-металлургии при атмосферном давлении. Для получения суперсплавов использовались высокоэкзотермические смеси на основе MoO₃/Al/Si/B.

Смеси окислов металлов с алюминием широко используются в СВС-металлургии. Нами была выбрана система компонентов из оксида молибдена и

алюминия [3]. Восстановление оксида молибдена описывается следующим уравнением химической реакции:



Для этой системы (1) были проведены расчёты с помощью программы «Thermo». В таблице 1 представлены суммарные концентрации конденсированных и газообразных продуктов этой системы.

Таблица 1

Т _{гор.} , °К	Продукты восстановления, % вес		
	Mo	Al ₂ O ₃	Газовая фаза
3808	43,5	46,5	10,0

Полученная температура составила Т_г=3808 К при 1 атм. Установлено, что данная температура горения, позволяет вводить Si и В, которые будут растворяться в расплаве, образуя литой продукт Mo-Si-B, что соответствует проведению эксперимента.

Для синтеза Mo-Si-B использовали комбинацию высокоэзотермической (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэзотермической (Mo/Si/B) смесей. В широком интервале их соотношений (α) температура горения превышает 3000° С, что позволяет получать продукты горения в литом виде. В качестве исходных составов были взяты смеси, представленные в таблице 2.

Таблица 2

№ смеси	MoO ₃	Al	Si	В	Mo
1	71,6	26,5	1,4	0,5	-
2	-	-	2,8	1,0	96,2

В ходе расчётов было установлено влияние соотношения составов № 1 и № 2 на расчётные температуру (Т_г) и состав (a_i) конденсированных (С) и газообразных (G) продуктов горения, рисунок 1.

В интервале α = 0 ÷ 45% Т_г превышает температуру плавления (Т_{пл.}) для Mo и Al₂O₃; для α ≥ 40% в составе конденсированных продуктов появляется Si и В; в интервале α = 0 ÷ 45%, в конечных продуктах присутствует значительное количество газов (причина разброса при горении).

Высокая температура горения смесей приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении, поэтому для подавления разброса СВС–металлургию осуществляли в центробежной установке под воздействием перегрузки (a/g).

В исследованиях смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром $d=20$ мм (масса смеси $m=15\div 20$ г.) Более подробно методика проведения экспериментов описана в предыдущих публикациях авторов.

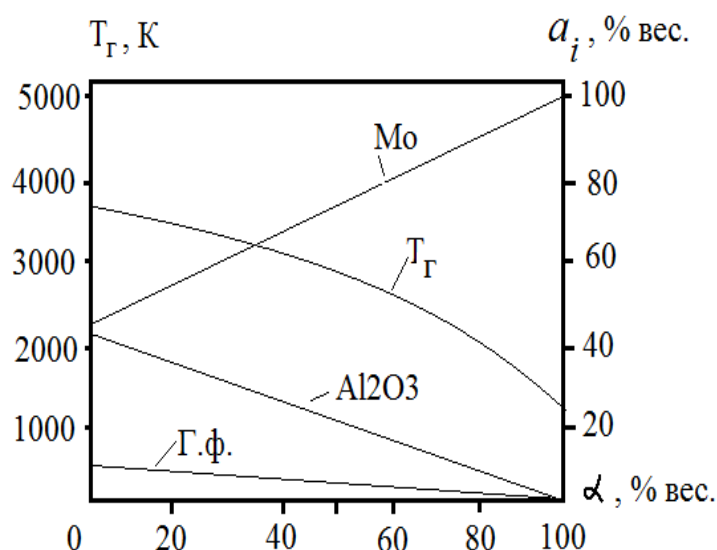


Рис. 1. Влияние соотношения составов № 1 и № 2 на расчётные температуру (T_G) и состав (a_i) конденсированных (C) и газообразных (G) продуктов горения

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии при заданной величине перегрузки варьировали соотношение масс высокоэкзотермического ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермического ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) составов в исходной смеси (α). α рассчитывали по формуле: $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2) \cdot 100\%$, где M_1 – масса высокоэкзотермического состава ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$), а M_2 – масса низкоэкзотермического состава ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) в исходной смеси. Расчётное содержание целевых элементов (Mo, Si и B) в обоих составах было одинаковым: Mo–96,2; Si—2,8; B–1,0.

Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, изучено влияние перегрузки (a/g).

В экспериментах определяли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η_2). Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h/t_r$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m/m_p) \cdot 100\%$, где h – высота слоя исходной смеси, t_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная и расчётная массы слитка.

Из результатов экспериментов следует, что u и η_1 уменьшаются, а η_2 возрастает при увеличении α от 0 до 30% вес., рисунок 2. При $\alpha > 30\%$ полнота выхода целевого продукта в слиток резко снижается. При $\alpha = 75\div 80\%$ наступает предел горения, и далее

гравитационная сепарация не происходит. С ростом перегрузки (a) от 1 до 400 g - u и η_2 возрастают, а η_1 заметно уменьшается, рисунок 3.

Из рисунков 2 и 3 следует, что оптимальными значениями для получения литого Mo-Si-B, являются $\alpha=30\div 40\%$ вес. и перегрузка 300÷400g.

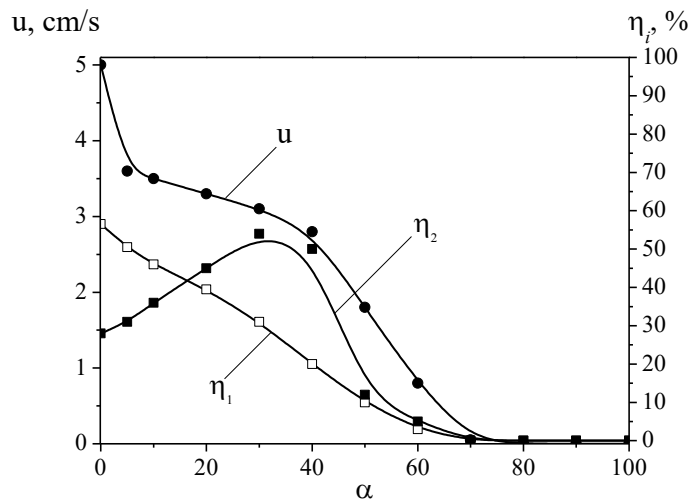


Рис. 2. Влияние α на u , η_1 и η_2 при $a/g=40$

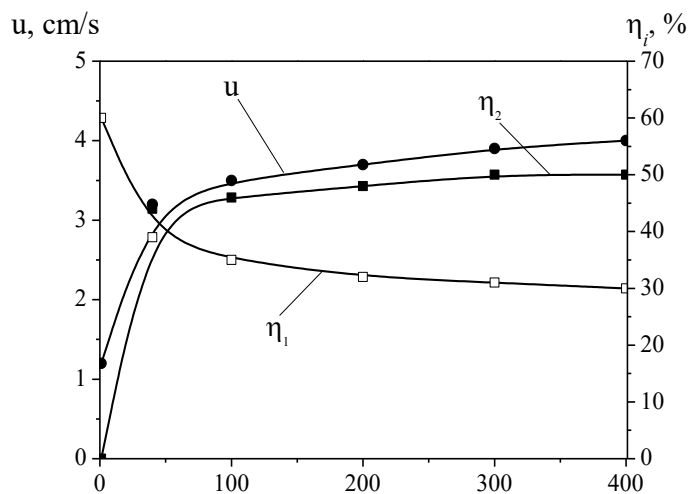


Рис. 3. Влияние a/g на u , η_1 и η_2 при $\alpha=30\%$

Продукты горения смеси, полученные в этих условиях, представляют собой слиток, чётко разделенный на два слоя: нижний слой – это литой Mo-Si-B (целевой продукт), а верхний слой – это оксид Al_2O_3 (шлаковый продукт).

По данным рентгенофазового анализа композиционный материал Mo-Si-B, содержит три фазы – Mo, Mo_5SiB_2 и Mo_3Si , рисунок 4.

Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ–27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

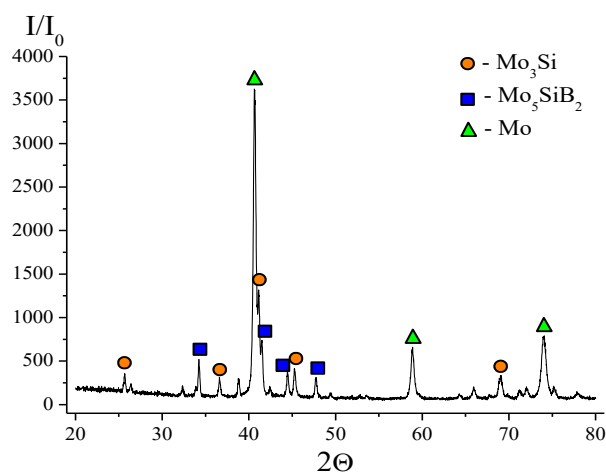


Рис. 4. Рентгенограмма литого Mo-Si-B

На рисунке 5 (а, б) представлены рентгенограммы двух литых образцов с перегрузкой (g) 40 и 400 соответственно из композиционного материала Mo-Si-B с оптимальным разбавлением $\alpha = 30\%$ вес.

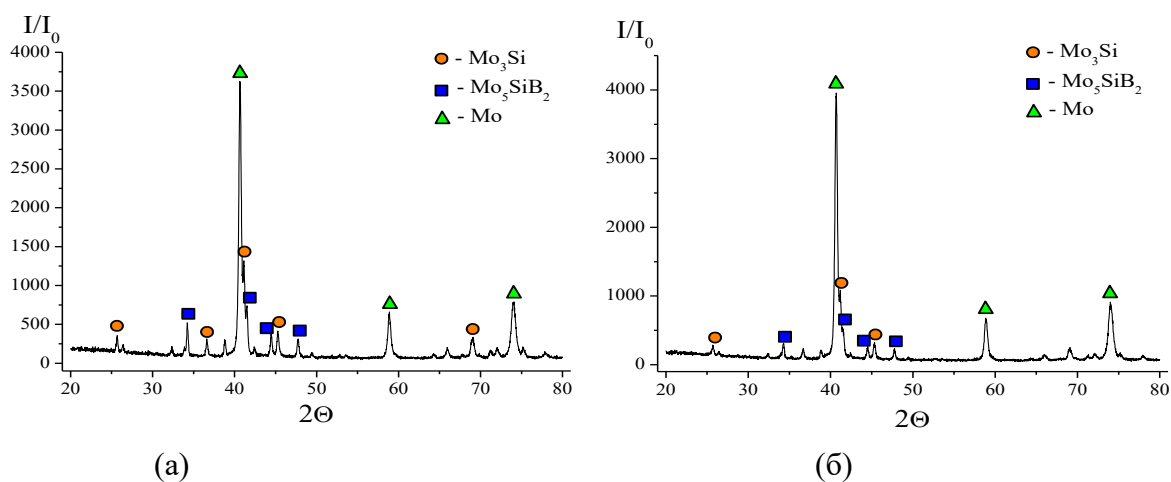
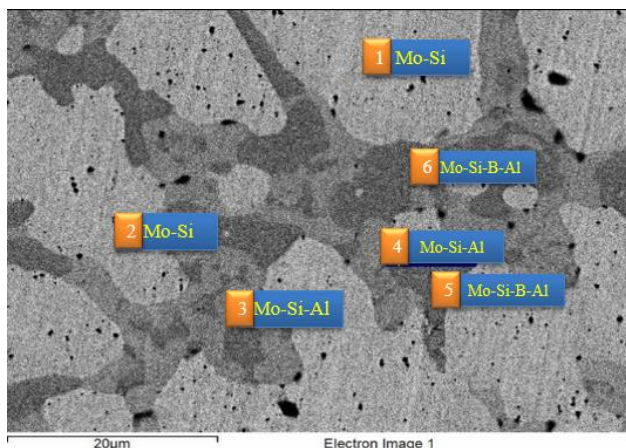


Рис. 5. Рентгенограммы литого Mo-Si-B, $\alpha = 30\%$ вес. а) 40 g, б) 400 g

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Представленная микроструктура композиционного материала Mo-Si-B на рисунке 6 и его элементный состав в таблице 3 выявили, что крупные зёрна раствора Mo-Si (зоны 1 и 2 светло-серого цвета) окружены границами, состоящими из Mo-Si-Al (зоны 3 и 4 серого цвета). В объёме границ имеются включения из Mo-Si-B-Al

(зоны 5 и 6 тёмно-серого цвета). Сопоставление данных рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показало, что зоны 1 и 2 представляют собой раствор с решёткой молибдена, зоны 3 и 4 – фазу на основе Mo_3Si , а зоны 5 и 6 – фазу на основе Mo_5SiB_2 .



№	Mo	Si	B	Al
1	98.1	0.7	-	1.2
2	97.7	1.0	-	1.3
3	92.5	5.8	-	1.7
4	92.5	5.9	-	1.6
5	93.7	4.7	0.9	0.7
6	94.7	4.7	-	0.6

Рис. 6. Структура композита Mo-Si-B , $\alpha=30\%$, $a=400g$

Выводы

1. В режиме горения высокоэзотермических смесей на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ получены литые композиционные материалы с заданным составом ($\text{Mo}-96,2\%$; $\text{Si}-2,8\%$; $\text{B}-1,0\%$).
2. Показано, что использование интегральных смесей, включающих высокоэзотермическую ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэзотермическую ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) смеси, и воздействие на процесс перегрузки позволяет получать силикобориды молибдена, близкие по составу к полученным промышленными методами, которые обладают высокой жаропрочностью и жаростойкостью.
3. Показано, что вариация состава смеси и величины перегрузки позволяет управлять параметрами горения, составом и структурой силикоборидов молибдена.
4. На основе центробежной СВС-металлургии разработан научный подход, позволяющий получать тугоплавкие силикобориды молибдена, перспективные для авиационного двигателестроения.

Литература

- [1] Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Сборник статей под ред. Ю.М. Максимова, Изд-во Том. ун-та, Томск, 1991, с. 198.
- [2] S. Drawin, J.F. Justin. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications. AerospaceLab, 2011, p. 13.

- [3] И.С. Гордолова, А.А. Ширяев, В.И. Юхвид. Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах оксид металла-алюминий. Препринт ИСМАН, 1989, с. 19

СВС ЧИСТЫХ 2D – НАНОПОРОШКОВ Si₂N₂O

Т.В. Баринава*, В.Ю. Баринов, И.Д. Ковалев, В.Н. Семенова, Т.Г. Акопджанян,
Н.И. Мухина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*tbarinova@ism.ac.ru

Оксинитрид кремния Si₂N₂O является многообещающим исходным соединением, способным заменить Si₃N₄ при создании широкого класса современных керамических материалов, предназначенных для работы при высоких температурах, больших механических нагрузках и в агрессивных средах благодаря ряду ценных свойств, таких как высокая стойкость к термоудару, высокая термодинамическая стабильность до температуры 2100 К, отличная устойчивость к окислению на воздухе до температуры 1900 К, низкая диэлектрическая проницаемость [1-5]. Однако для получения качественной Si₂N₂O-керамики необходимо использовать чистые порошки, свободные от примесей Si, SiO₂ и Si₃N₄ в виде нанодисперсных или ультрадисперсных порошков.

Получить методом СВС монофазный Si₂N₂O не удалось, несмотря на разбавление смеси Si+SiO₂ конечным продуктом горения Si₂N₂O и снижение T_г до 1800К [4] или использование порошка Si с узким распределением частиц (от 1 до 5 мкм) и разбавление смеси Si₃N₄ [5]. Конечный продукт горения содержал в небольших количествах Si и α- и β-Si₃N₄ [5] или β-Si₃N₄ [4].

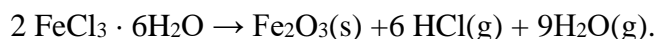
СВС Si₂N₂O при использовании в качестве исходных компонентов Si и SiO₂ протекает в две стадии [4]:



На первой стадии синтеза образуется β-модификация Si₃N₄ [4]. При взаимодействии SiO₂ и β-Si₃N₄ образуются агломераты кристаллов Si₂N₂O с размерами 5 мкм и более.

Целью данной работы было получение в режиме СВС монофазного порошка Si₂N₂O в виде ультрадисперсных или нанодисперсных частиц.

Анализ литературных данных позволил предположить, что если получить на первой стадии синтеза при азотировании кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обладающий тонкодисперсной структурой, то, вероятно, при прохождении второй стадии $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ будет получен также в виде нанодисперсных или субмикронных частиц. Для получения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в состав шихты $3\text{Si}+\text{SiO}_2$ вводили добавки $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При высоких температурах синтеза $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергается термическому разложению с образованием конечных продуктов по следующей схеме:



Образование активных продуктов распада – Fe_2O_3 (с последующим восстановлением до металлического Fe) и HCl способствует полноте прохождения реакции азотирования кремния и переносу кремния в газовую фазу, где протекают реакции образования $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Присутствие в реакционной системе большого количества газообразных продуктов разложения хлорного железа приводит к подавлению процессов агломерации и собирательной кристаллизации образующихся частиц продуктов горения, что важно для получения ультрадисперсных и нанодисперсных порошков.

В работе использовали Si марки КРО полидисперсного состава со средним диаметром частиц 12 мкм; порошок кристаллического SiO_2 ; порошок аморфного SiO_2 ; кристаллогидрат хлорного железа $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение Si и SiO_2 составляло 3:1. Смешивание шихтовых составов осуществляли в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 мм и высотой до 70 мм и сжигали в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Сжигание шихтовых образцов проводили в атмосфере азота. Стакан располагали горизонтально, образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой спиралью через промежуточный слой порошка титана. Температуру горения ($T_{\text{Г}}$) определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар (ВР-5/20). Термопары устанавливали в центре шихтового образца. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на диффрактометре ДРОН-3М с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения. Соотношение между фазами продукта рассчитывали по методу корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью электронного микроскопа LEO_1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

Синтез проводили по схеме: $3\text{Si}+\text{SiO}_2+0,015-0,03 \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $P_{\text{N}_2}=4-10$ МПа. $T_{\text{Г}}$ для шихтового состава $3\text{Si} +\text{SiO}_2(\text{крист.})+0,015 \text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ FC при $P_{\text{N}_2}=10$ МПа составила 2120 ± 50 К.

На рисунке 1 представлены данные РФА для продуктов горения смесей $3\text{Si}+\text{SiO}_2(\text{крист.})+0,015 \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{N}_2}=5$ МПа) (состав 1) и $3 \text{Si}+\text{SiO}_2(\text{крист.})+0,03 \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{N}_2}=10$ МПа) (состав 2) – в обоих экспериментах получен монофазный $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

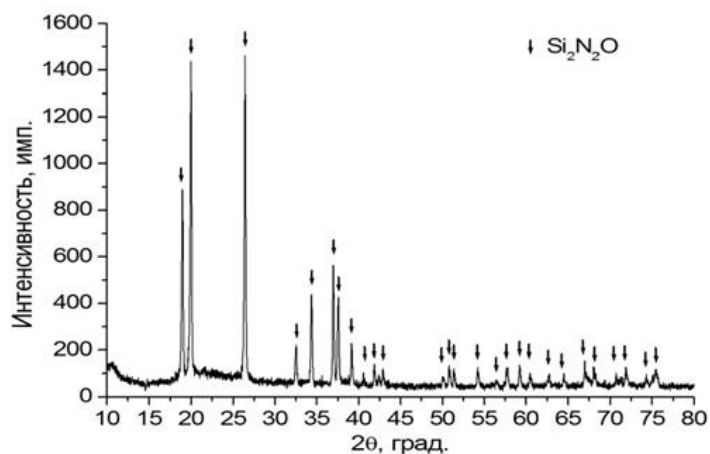


Рис. 1. Данные РФА для составов 1 и 2

Изучение микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ для двух исследованных составов состоит из поликристаллических волокон. Разница состоит в том, что волокна состава 1 построены субмикронными кристаллами с размерами до 500 нм (рисунок 2), а волокна состава 2 образованы наноразмерными кристаллами (рисунок 3).



Рис. 2. Микроструктура и типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ состава 1

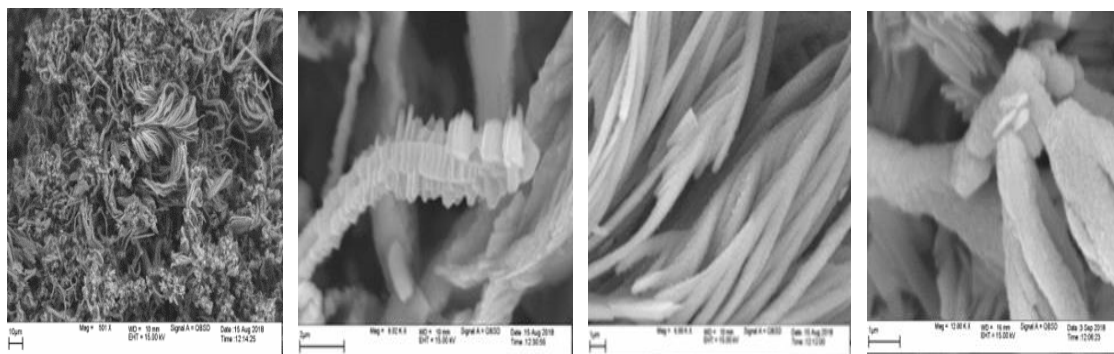


Рис. 3. Микроструктура и типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ состава 2

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости фазового состава продуктов горения от начального давления азота и от содержания $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Из рисунков 4 и 5 видно, что существуют оптимальные значения начального давления азота и количества вводимой добавки для получения монофазного продукта горения.

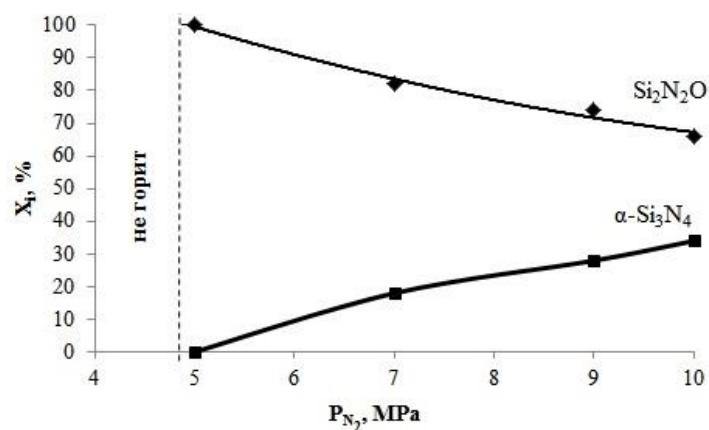


Рис. 4. Зависимости фазового состава продуктов горения состава $3\text{Si} + \text{SiO}_2(\text{крис.т.}) + 0,015 \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от начального давления азота (P_{N_2})

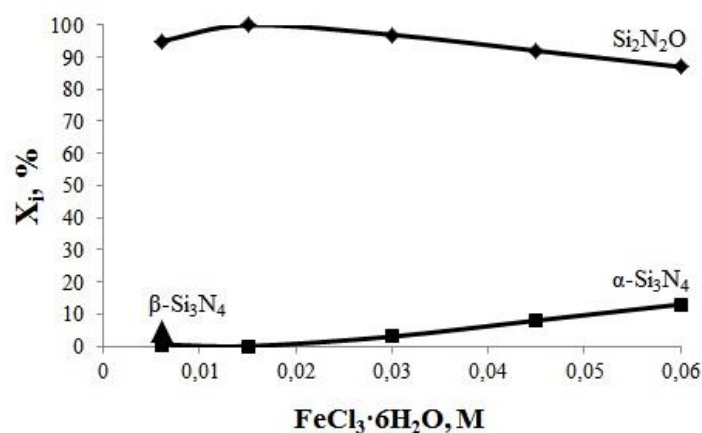


Рис. 5. Зависимость выхода $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ от содержания в шихте добавок $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $P_{\text{N}_2} = 5 \text{ МПа}$

Использование в шихтовом составе 1 аморфной формы SiO_2 привело к получению более тонких волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (толщина волокон составила 30-50нм), чем при применении кристаллической формы SiO_2 в составах 1 и 2, как это видно из рисунка 6.

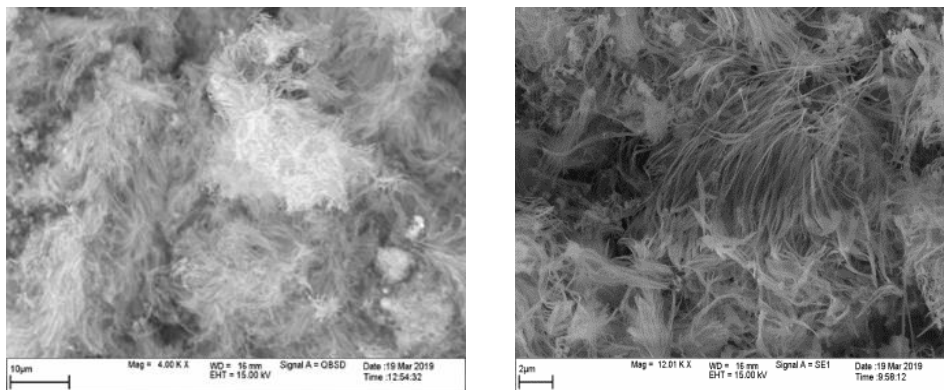


Рис. 6. Микроструктура $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (SiO_2 –аморфный)

В результате проведенных исследований был получен монофазный $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, состоящий из волокон, образованных субмикронными или наноразмерными частицами различной морфологии. Показано, что размерами и формой образующихся кристаллов можно управлять, меняя количество добавки хлорного железа и используя кристаллическую или аморфную форму исходного SiO_2 .

На дифрактограммах продуктов горения шихтовых смесей не обнаружено рефлексов, принадлежащих железу или его соединениям. Содержание железа в продуктах горения шихтового состава $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,01\text{FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 10$ МПа) составило менее 0,3мас. % (данные химического анализа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-00360.

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

Литература

- [1] X. Li, L. Zhang and X. Yin, *Ceramics International*, 39, (2013) 3035-3041.
- [2] H. Cheng, Y. Li, E. Kroke, S. Herkenhoff, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, (2013) 2181–2189.
- [3] S. Wu, and X. Li, *Metal and Mat Trans A*, 43, (2012) 4859-4864.
- [4] M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, (2003) 2337–2341.
- [5] I.A. Studenikin, V.V. Grachev, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synthesis*, 17, (2008) 237–241.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ 2СО-Ti-Al

М.Л. Бусурина*, А.Е. Сычев, И.Д. Ковалев, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, 142432 Черноголовка

*busurina@ism.ac.ru

Одним из подходов в создании новых конструкционных материалов на основе системы Ti-Al является легирование различными добавками, в том числе металлами. Исследование свойств соединений на основе тройных интерметаллидных систем Ti-Al-Me расширило возможности использования таких интерметаллидов не только в качестве конструкционных материалов, но и перспективных материалов для электроники. Одними из таких материалов являются сплавы Гейслера – тройные интерметаллические соединения общей формулы X_2YZ , где X, Y – переходные металлы, Z – элементы III-IV групп. Сплавы Гейслера проявляют свойства памяти формы, сверхупругости, магнитооптические и магнитокалорические свойства, а также имеется возможность управления этими эффектами с помощью магнитного поля [1]. Соединение Co_2TiAl на основе тройной интерметаллидной системы Co-Ti-Al относится к сплавам Гейслера [1].

В настоящее время единственным способом получения фазы Гейслера Co_2TiAl является прямое сплавление металлических компонентов в дуговых печах в атмосфере аргона. В качестве альтернативы такому весьма длительному, трудо- и энергоемкому процессу в настоящей работе рассмотрен процесс синтеза Co_2TiAl методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), изучены особенности формирования, структура и свойства полученного продукта, а также приведено сравнение электрофизических характеристик фазы Гейслера, синтезированной методом СВС, с литературными данными.

В работе использовались порошки Co (размером ~ 20 мкм), Ti (ПТМ, размером ~ 11 мкм) и Al (АСД-4, размером ~ 6 мкм). Исходные порошки смешивались до получения однородной смеси состава $(2Co+Ti+Al)$, из которой прессовались образцы прямоугольного сечения размером 15x10x3 мм массой 5 г. Спрессованные образцы помещались в печь, где осуществлялся, нагрев со скоростью ~100° С/мин до

момента инициирования СВС-реакции. Температура регистрировалась термопарой ВР5/20. Синтез проводился как в вакууме при давлении $13,3 \cdot 10^{-2}$ Па, так и в атмосфере аргона $\sim 10^5$ Па. Как показали эксперименты, синтез продукта в системе 2Co-Ti-Al происходит в режиме теплового взрыва. Реакция одновременно протекает во всем объеме образца, при этом максимальная скорость подъема температуры достигала $3500^\circ \text{C}/\text{сек}$. Температура начала СВС-реакции в вакууме (рисунок 1) составляет 565°C , что почти на 100°C ниже температуры плавления Al и свидетельствует о начале твердофазного протекания реакции. Максимальная температура образца в условиях теплового взрыва в вакууме составляет 1470°C .

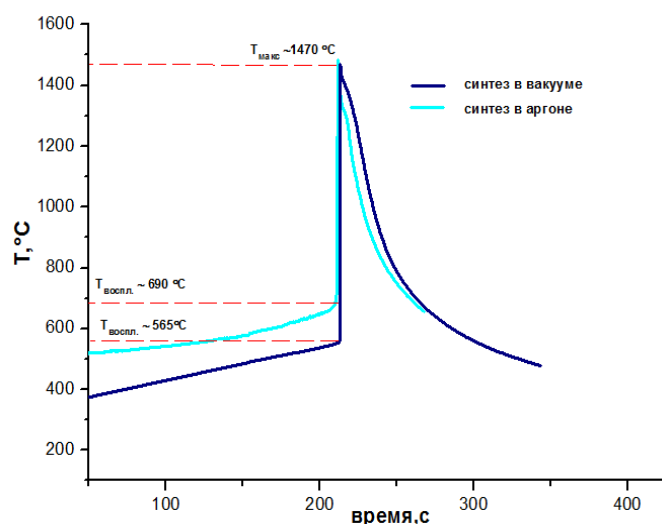


Рис. 1. Термограммы процесса горения образцов состава (2Co+Ti+Al) в вакууме и аргоне

При горении в атмосфере аргона ($\sim 10^5$ Па) температура инициирования реакции выше и составляет 690°C . Скорость охлаждения образцов в среде аргона также выше, чем в вакууме, что объясняется более высоким теплоотводом. Максимальная температура горения в среде аргона – 1476°C , что близко к температуре плавления Co (1494°C).

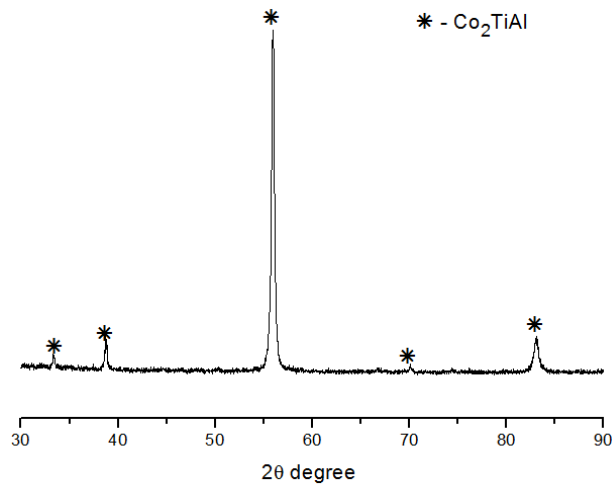


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов горения системы 2Co-Ti-Al

РФА материала (рисунок 2), синтезированного в вакууме, показал наличие фазы Co_2TiAl – фазы Гейслера, массовое содержание которой составило 99 масс.%. Общее содержание примесных фаз Co_3Ti , Co_2Ti не превышает 1 масс.%. Параметр элементарной ячейки Co_2TiAl составил $a=5.8433\pm 0.0002$, что сопоставимо с результатами других авторов [2-4]. Соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку ($Fm\bar{3}m$), структурный прототип AlCu_2Mn .

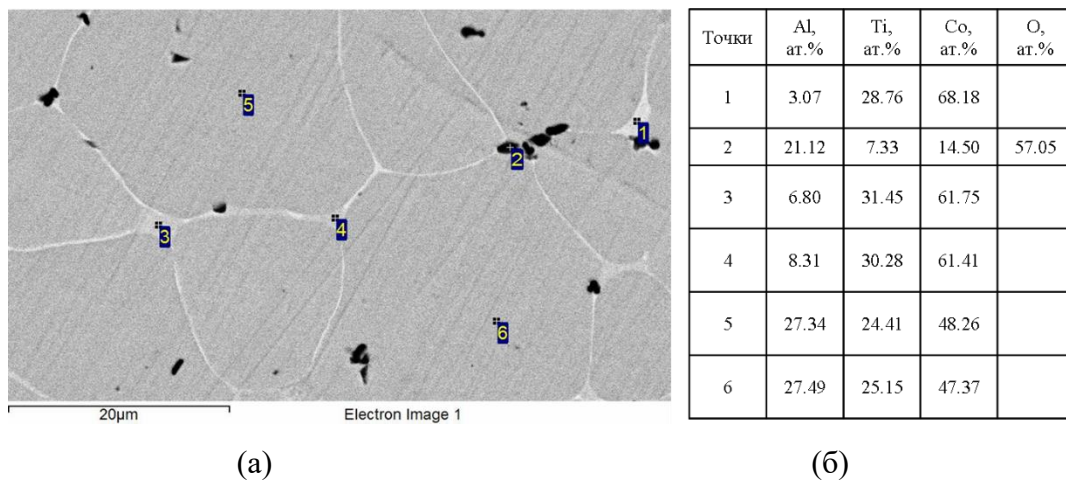


Рис. 3. Микроструктура и данные энерго-дисперсионного анализа продуктов горения смеси 2Co-Ti-Al

Материал имеет однородную микроструктуру (рисунок 3а), состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Результаты энерго-дисперсионного анализа подтвердили химический состав основной фазы Co_2TiAl (точки 5, 6, рисунок 3б). По границам зерен имеется тонкая прослойка (менее 1 мкм) на основе интерметаллида переменного состава TiCo_x (точки 1,3,4, рисунок 3б). В микроструктуре образца заметно наличие пор, которые преимущественно

располагаются по границам зерен. Плотность материала составила 5.9 г/см^3 , что ниже теоретической плотности 6.4 г/см^3 и обусловлено пористостью образца.

Для исследования динамики фазового превращения в системе 2Co-Ti-Al в процессе СВС использовался метод время разрешающей динамической рентгенографии [5]. Результаты показали, что фазообразование проходит несколько последовательных стадий (рисунок 4). На дифракционном поле при нагреве от комнатной температуры до температуры воспламенения наблюдаются только линии исходных реагентов Ti, Al и Co кубической и гексагональной модификации. При экзотермической реакции, которая инициировалась при температуре близкой к температуре плавления Al, линии исходных реагентов исчезают за время, не превышающее 1 секунды. После исчезновения линий исходных компонентов смеси на дифракционном поле возникают линии 200 и 220 фазы Co_2TiAl . Далее наблюдается резкое смещение этих линий в область больших углов вследствие охлаждения образца после протекания реакции за счет интенсивного теплоотвода в среде гелия в отсутствии внешнего подвода тепла. Через 9 секунд после воспламенения на дифракционном поле появляются слабые дифракционные линии, идентифицируемые как линии 111 и 114 интерметаллидов Co_3Ti и Co_2Ti соответственно. РФА поверхности синтезированного продукта после охлаждения показал, что основной фазой является фаза Co_2TiAl , содержание которой составило 72 масс.%. Содержание вторичных фаз – интерметаллидов Co_3Ti , Co_2Ti и Al_2O_3 , составило 2, 10 и 16 масс.% соответственно.

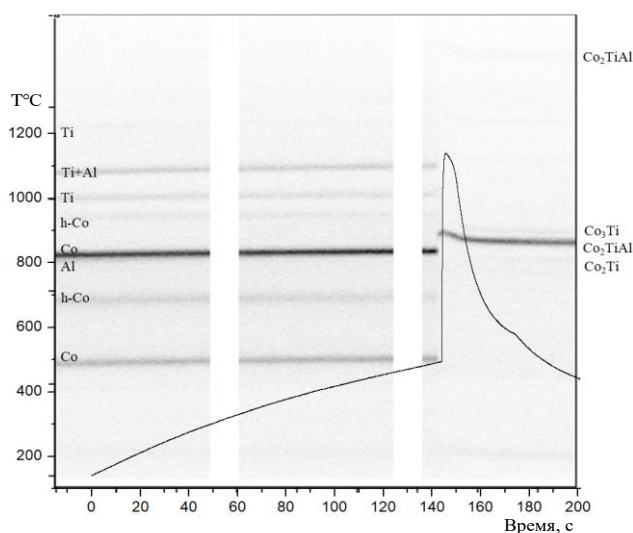


Рис. 4. Дифракционная картина фазовых превращений при синтезе в режиме теплового взрыва в системе 2Co-Ti-Al

Данные времяразрешающей рентгеновской дифракции и характер термограмм процесса показывают, что образование фазы Co_2AlTi протекает в течение 1 сек.

Известно [6], что максимальная температура теплового взрыва в системе Ti+Al составляла 1450 °С. Можно сделать вывод, что ведущей реакцией при взаимодействии в системе 2Co-Ti-Al является реакция (Ti+Al). На первом этапе взаимодействия происходит плавление Al при температуре 650 °С и зарождение зерен интерметаллида TiAl₃ путем диффузии атомов Al из расплава в решетку частиц Ti. Коэффициент диффузии Al в α-Ti составляет примерно $5 \cdot 10^{-18}$ м²/с, а в β-Ti — $3 \cdot 10^{-14}$ м²/с, поэтому можно сделать вывод о ведущем механизме СВС-реакции за счет диффузии Al в β-Ti. Введение в реакционный состав кобальта приводит к понижению температуры перехода α → β титана с 885°С до 758–806°С [7]. Растворимость Co в Al при эвтектической температуре не превышает 0,009ат.%. Растворимость Al в ε-Co также практически равна нулю. Растворимость Co в интерметаллидах AlTi_x достаточно высокая и составляет 2,3–9,6 ат.%. Растворимость Al в интерметаллидах TiCo_x, а также в Co и Ti составляет 6,8–13,7 ат.%. Растворимость Co в Ti составляет 10,3 ат.%, а Ti в Co – 8,5 ат.% [7]. Можно предположить, что образование Co₂AlTi протекает за счет растворения атомов Co в расплаве Ti-Al.

Результаты измерений намагниченности синтезированного материала показали наличие петель ферромагнитного гистерезиса. Максимальная величина удельной намагниченности насыщения при комнатной температуре составила 1,64 А м²/кг. Результаты измерений электросопротивления при комнатной температуре показывают величину 1,35 μΩm, что коррелирует с результатами работы [8, 9].

Литература

- [1] T. Graf, C. Felser, S. Parkin, Simple rules for understanding of Heusler compounds, Progress in Solid State Chemistry, 39, (2011) 1-50.
- [2] A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Jr. W. Pendl, J.M. Filho, R.N. Attili, M. Olzon-Dionysio, S.D. de Souza, Hyperfine Interact, 163, (1996) 313-321.
- [3] G. Hofer, H.H. Stadelmaier, Monatsch, Chem., 98, (1967) 408-411.
- [4] M. Yin, S. Chen, P. Nash, Enthalpies of formation of selected Co₂YZ Heusler compounds, Journal of alloys and compounds, 577, (2013) 46-56.
- [5] D.Yu. Kovalev, V.I. Ponomarev, Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 28(2), (2019) in press.
- [6] E.B. Pismenskaya, A.S. Rogachev, V.I. Ponomarev, I.O. Khomenko, Evolution of the phases during gasless thermal explosion in the systems Ni-Al and Ti-Al, International Journal of SHS, 6, (1997) 47.

- [7] Н.П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т., М.: Машиностроение., 1996.
- [8] W. Zhang, Z. Qian, Y. Sui, Y. Liu, X. Huang, W. Su, M. Zhang, Z. Liu, G. Liu, G. Wu, Transport properties and structural phase transition of the Heusler alloy synthesized by melt-spinning technique, *Physica B*, 367, (2005) 205-209.
- [9] Ю.А. Перевозчикова, Н.И. Коуров, С.М. Емельянова и др. Электрические свойства полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y=Cr, Ti, V$; $Z=Al, Ga$), *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 3, (2016) 539-542.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ

С.Г. Вадченко*, Е.В. Суворова, А.С. Рогачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* vadchenko@ism.ac.ru

Разработанные ранее математические и физические модели гетерогенного горения, иллюстрирующие эстафетный или квазигомогенный механизм передачи тепла [1-6], (подробный обзор также дан в работе [7]), не получили достаточной наглядной интерпретации на простых экспериментальных моделях. Модели, предложенные в работах [8-10], не могут учитывать пористость или разбавление смеси инертной добавкой. В данной работе предложена двумерная экспериментальная модель гетерогенного горения. В этой модели образцы конструируются из отдельных цилиндрических микротаблеток, которые играют роль частиц в реальных смесях. Представленная модель позволяет располагать таблетки с плотной и неплотной упаковкой, моделировать влияние инертного разбавителя и перколяционный механизм горения. Кроме того, эта модель позволяет изменять условия тепло - и массопередачи на «боковых» границах образцов за счет укладки на них инертных таблеток. Таблетки могут также укладываться на боковую поверхность и составлять несколько слоев. На рисунке 1 показаны различные способы укладки микротаблеток, «вакансии» или поры и инертные частицы могут быть расположены регулярным или хаотическим способом.

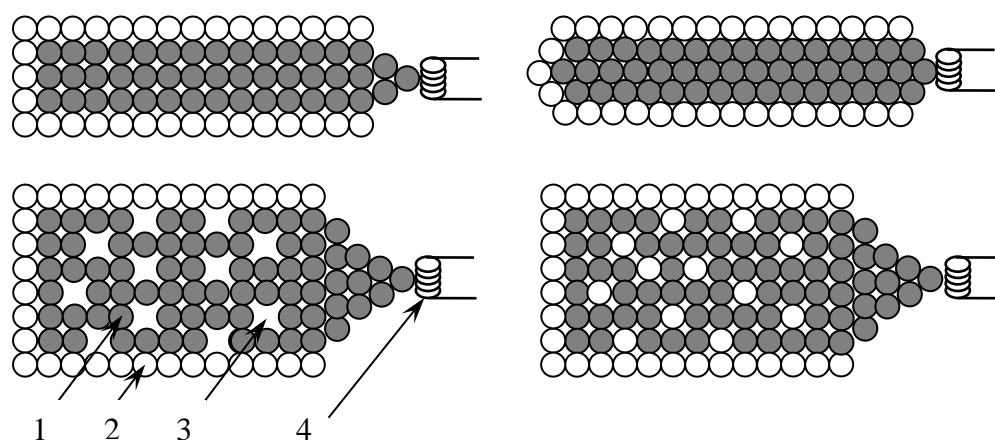


Рис. 1. Схемы плотной и неплотной укладки микротаблеток. 1 – исходная таблетка, 2 – инертная таблетка, 3 – пора, 4 – инициирующая спираль

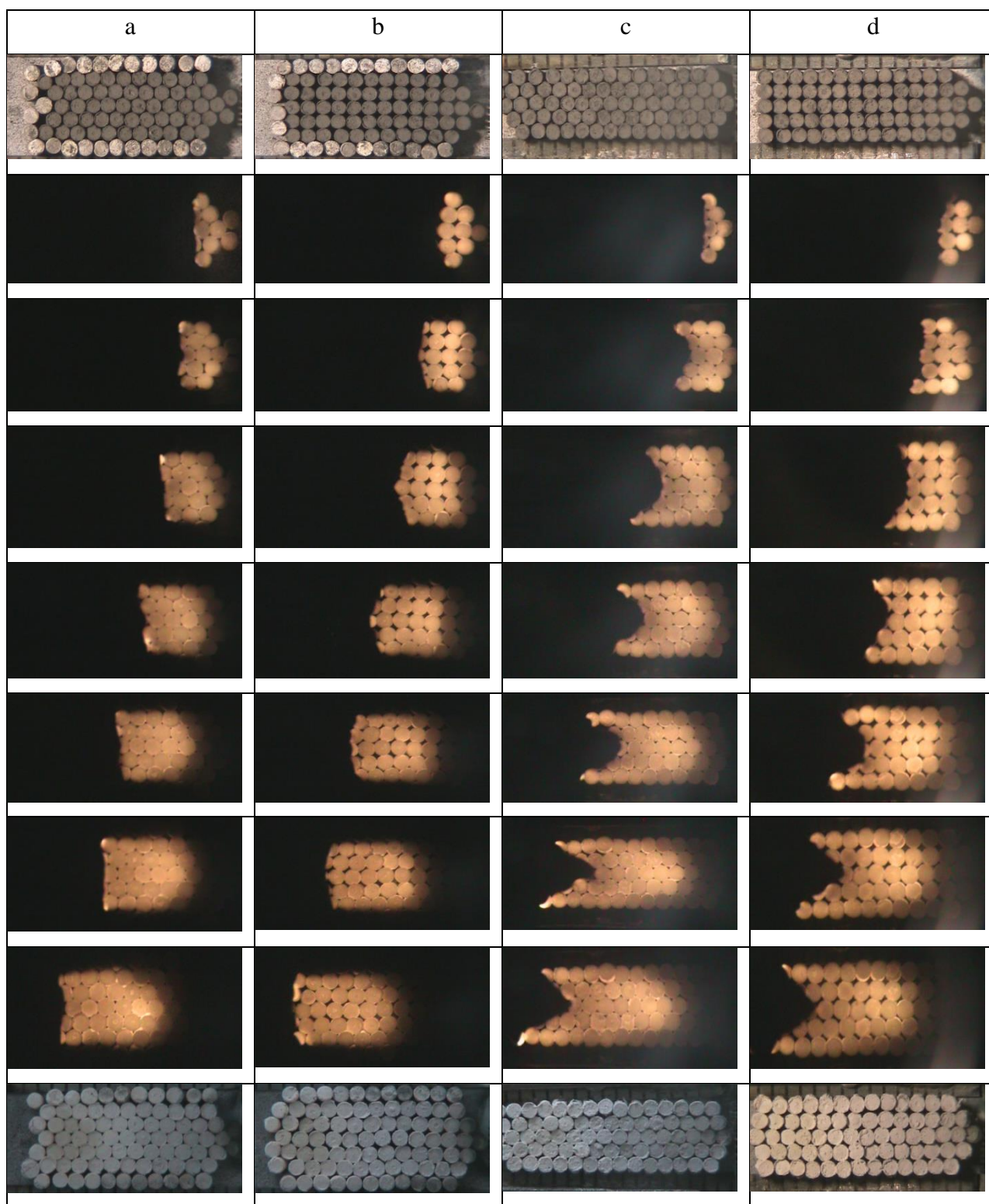


Рис. 2. Исходные образцы при различных способах их конструирования, кадры видеосъемки и вид образцов после горения. a, b – $t=1,2$ с; c, d – $t=1$ с

Таблетки диаметром 1 мм и высотой 1,3 мм прессовали из порошка гафния марки ГФН-1. Плотность образцов, спрессованных в разное время в течение 3 месяцев, составляет $7,073 \pm 0,005$ г/см³, или 0,536 от теоретической плотности. Для

«разбавления» и бронирования использовали сгоревшие в предыдущих экспериментах таблетки. Эксперименты проводили на воздухе. Процесс горения записывали на видеокамеру с частотой 50 кадров в секунду. Переходные процессы при передаче горения между таблетками фиксировали на компьютере с помощью фотодатчика, направленного на образец через щелевой коллиматор.

На рисунке 2 показаны исходные образцы, кадры процесса горения и образующиеся продукты. При бронировании боковой поверхности фронт горения практически прямой, при открытых боковых поверхностях фронт горения изгибается. Это может быть связано как с фильтрационными затруднениями, так и с теплоотдачей в бронирующий слой таблеток.

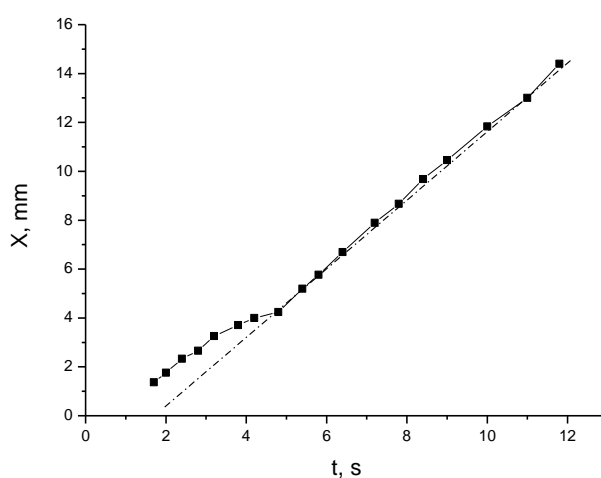


Рис. 3. Зависимость координаты фронта при горении одного ряда таблеток

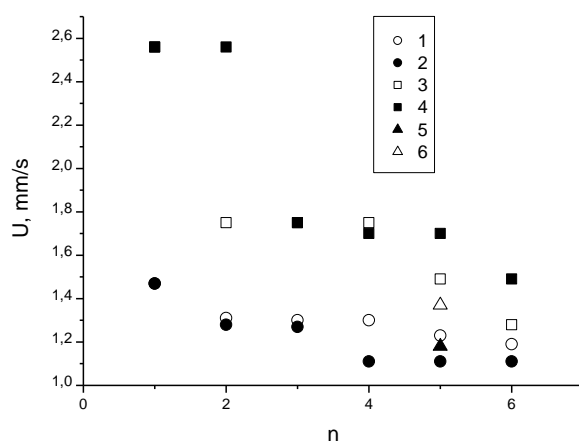


Рис. 4. Зависимость скорости горения от числа рядов таблеток, способа их укладки и «бронирования» образца: 1 – бронированный, плотноупакованный; 2 – бронированный, не плотноупакованный; 3 – не бронированный, плотноупакованный; 4 – не бронированный, не плотноупакованный; 5 – бронированный, плотноупакованный с инертным «разбавителем»; 6 – бронированный, не плотноупакованный, «пористый»

В пользу последнего предположения говорят эксперименты с горением плоских лент, полученных прокаткой смесей $Ti+xV$ [11], несмотря на принципиальное различие систем твердое – газ и твердое – твердое. На начальных участках горение практически во всех случаях не стационарное, причем это проявляется даже при горении образцов, состоящих из одного ряда таблеток (рисунок 3). Поэтому средняя скорость горения образцов определялась на стационарном участке по осевой линии.

Влияние разбавления и пористости иллюстрируется на рисунке 4 точками 5 и 6. Разбавление и пористость приводят к уменьшению скорости горения по сравнению с аналогичными не разбавленными и «беспористыми» образцами. Это обусловлено поверхностным режимом горения. Переходный процесс при передаче горения от одной таблетки к другой в общем случае включает три стадии: вспышка при окончании горения, депрессия, вспышка при начале горения следующей таблетки. В зависимости от качества контакта между таблетками, определяемого усилием сжатия между ними и способом укладки, некоторые стадии не наблюдаются.

На рисунке 5 показана запись ЭДС фотодатчика при прохождении волны горения по ряду лежащих таблеток. Вертикальными линиями показаны границы таблеток. В данном случае на границах проявляются все стадии переходного процесса.

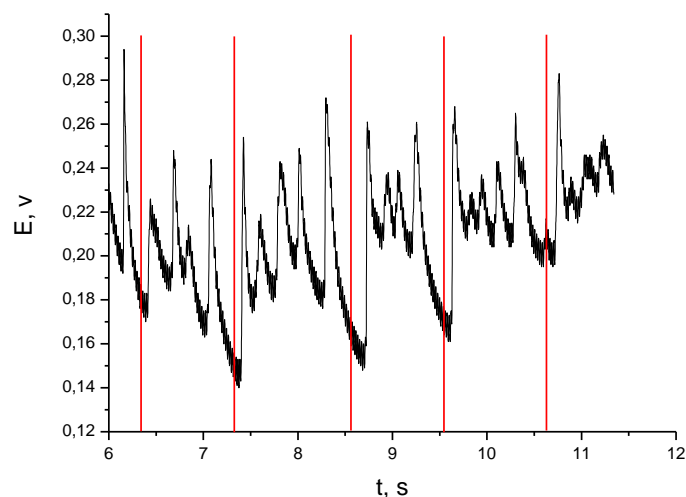


Рис. 5. Изменение яркости свечения при горении ряда таблеток

Заключение

Предложена экспериментальная модель, позволяющая наглядно имитировать процесс гетерогенного горения с учетом пористости, разбавления, плотности упаковки. Данный подход может быть полезен при моделировании техногенных и лесных пожаров.

Литература

1. Б.И. Хайкин К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А.Г. Мержанова, ОИХФ,(1976) 227-244.
2. А.Г. Мержанов Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе, Докл. АН, 4, (1997) 505–507.
3. И.А Филимонов. Влияние передачи тепла излучением на распространение волны горения по модельной гетерогенной системе. Физика горения и взрыва, 34 (3), (1998) 69–71.
4. A.G. Merzhanov, A.S. Rogachev, Discrete heat waves in active heterogenius media: basic principles and introduction to the theory, Russian J. Phys. Chem, 74, (2000) 20–27.
5. П.М. Кришеник, А.Г. Мержанов., К.Г. Шкадинский. Нестационарные режимы превращения многослойных систем, Физика горения и взрыва, 38(3), (2002) 70–79.
6. П.М Кришеник, Н.И. Озерковская, К.Г. Шкадинский. Распространение волн горения в слоистой гетерогенной системе. Химическая физика, 25(7), (2006) 52–57
7. A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures. Progress in Energy and Combustion Science, 34, (2008) 377–416.
8. С.Г. Вадченко, А.Г. Мержанов. Гетерогенная модель распространения пламени. Докл. РАН, 352(4), (1997) 487–489.
9. С.Г. Вадченко. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазором), Физика горения и взрыва, 37(2), (2001) 42–50.
10. С.Г. Вадченко. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков без зазора), Физика горения и взрыва, 38(1), (2002) 55–60.
11. С.Г. Вадченко. Зависимость скорости горения лент из смесей $Ti + xB$ от концентрации бора, Физика горения и взрыва, 55(2), (2019) 1–7.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ α -Si₃N₄ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ

В.В. Загоржевский*, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* zakvl@ism.ac.ru

Керамические материалы из нитрида кремния нашли широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики, работающей в экстремальных условиях высоких температур и механических нагрузок. Во многом прочностные свойства керамики зависят от характеристик исходных порошков нитрида кремния. Одним из важных параметров, влияющим на свойства керамики, является размер и форма частиц. Для получения керамики методом горячего прессования используются порошки с высокой удельной поверхностью (10-15 м²/г.) и равноосной формой частиц. При спекании нитрида кремния для получения заготовок Si₃N₄ методом шликерного литья предпочтительно использовать более крупные порошки с удельной поверхностью 5-7 м²/г. Чтобы предусмотреть усадку керамики в трех плоскостях при спекании также необходимо использовать порошки с равноосной формой частиц. Таким образом, форма частиц также важна, как химический и фазовый состав.

Порошок нитрида кремния в основном получают печным способом [1, 2, 3] и методом синтеза и разложения диимида кремния [4]. Процесс синтеза управляем и позволяет получить порошок нитрида кремния с заданным химическим и фазовым составом. Однако для получения частиц равноосной формы выполняются операции измельчения и классификации продуктов синтеза.

При получении альфа фазы нитрида кремния в режиме горения для реализации низкотемпературного режима синтеза в состав шихты вводятся газифицирующиеся добавки, такие как NH₄Cl, NH₄F. Частицы нитрида кремния, полученные таким способом, представлены нитевидными кристаллами и имеют тонковолокнистую микроструктуру. Такая микроструктура формируется за счет реализации газофазного механизма структурообразования [5]. При получении альфа фазы нитрида кремния с использованием субмикронного порошка кремния без добавок NH₄Cl, NH₄F так же

реализуется газофазный механизм структурообразования, в котором участвуют оксид и субоксид кремния. При этом образуются частицы удлиненной формы [6]. Поскольку частицы нитрида кремния удлиненной формы образуются в результате газофазных реакций, то для получения частиц равноосной формы необходимо создать условия синтеза, которые препятствуют реализации газофазного механизма структурообразования. В настоящее время не изучено влияние пленкообразующих, т.е. не газифицирующихся солевых добавок, на процесс структурообразования при СВС Si_3N_4 . В работах по синтезу нитрида кремния методом СВС-аз, при котором в качестве побочного продукта образуются NaF или NaCl , не описано влияние галогенидов натрия на фазовый состав и микроструктуру нитрида кремния [7]. В представленной работе показаны результаты исследований по влиянию добавок легкоплавких солей на микроструктуру и фазовый состав нитрида кремния.

Для экспериментов использовали базовый состав шихты $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$. В качестве добавки были использованы водорастворимые, легкоплавкие соли натрия, таблица 1.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов шихты

Наименование	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Средний диаметр частиц, d_{50} мкм	$S_{уд.}$ м ² /г.	α -фаза, %масс.
Si	1420	~3300	2-2,5	5-6	
Si_3N_4	1900 возг.	-	0,5-3,0	3-4	96-98
NaF	992	1704	200		
NaCl	801	1465	200		

Синтез проводили при минимальном содержании кремния в шихте 23–28% для разных экспериментов. Содержание солей в шихте 1–3%масс. Смешивание компонентов шихты проводили в шаровой мельнице в течение 1 часа. Начальное давление азота 60 атм. Масса шихты 3,0 кг. Эксперименты проводили в промышленном СВС реакторе объемом 30л. Морфологию продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss SMT AG Complanu». Фазовый состав продуктов синтеза определяли с помощью дифрактометра «Дрон 3М». Массовое содержание альфа фазы определяли по методике описанной в [8]. Температуры горения измеряли с помощью термопары ВР5-ВР20.

Влияние фтористого натрия

При изучении влияния фтористого натрия на микроструктуру полученного Si_3N_4 и параметры синтеза установлено, что при введении 1 мас.% NaF в состав шихты продукт синтеза формируется в виде конгломератов, которые состоят из частиц равноосной формы размером 0,5–3мкм (рисунок 1). При снижении содержания

кремния в шихте с 28 до 24 мас.% температура горения снизилась от 1849°С до 1713°С. Содержание мелких частиц возросло, а диапазон размеров частиц составил 0,3–3мкм (рисунок 2). Несмотря на уменьшение размера частиц удельная поверхность для всех образцов составила 3,4 м²/г. (видимо из-за консолидации частиц Si₃N₄ с помощью фтористого натрия). Содержание альфа-фазы для 28% Si снизилось с 97 % до 96 мас.%, а для 24 мас.% Si возросла до 98 мас.%. При увеличении солевой добавки до 3 мас.%, температура горения составила 1773° С. Содержание альфа-фазы в продукте синтеза значительно уменьшилось с 97 до 91 мас.%. Видимо, значительное снижение альфа-фазы произошло из-за увеличения количества NaF в шихте. Продукт синтеза состоял из конгломератов, образованных в основном равноосными частицами размером 0,5–3 мкм, с преобладанием частиц размером более 1 мкм. Также присутствуют удлиненные частицы, которые имеют огранку, присущую бета-фазе Si₃N₄ (рисунок 3). Удельная поверхность составила 2,6 м²/г. РФА не показал наличия NaF в продукте синтеза. Поскольку основные пики NaF совпадают с пиками альфа-фазы нитрида кремния, их нельзя выделить отдельно.

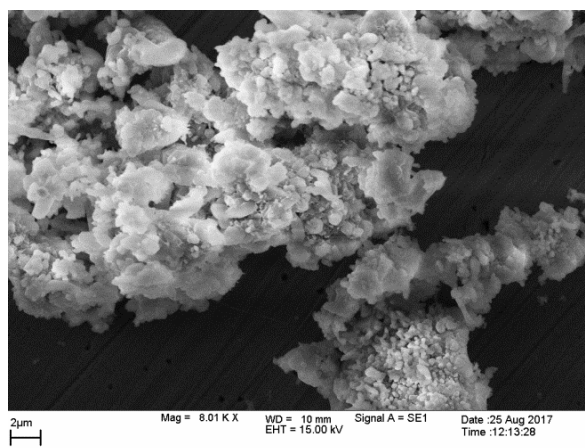


Рис. 1. Микроструктура Si₃N₄. Si-28мас.%. NaF-1мас.%. T_{гор.}=1849° С

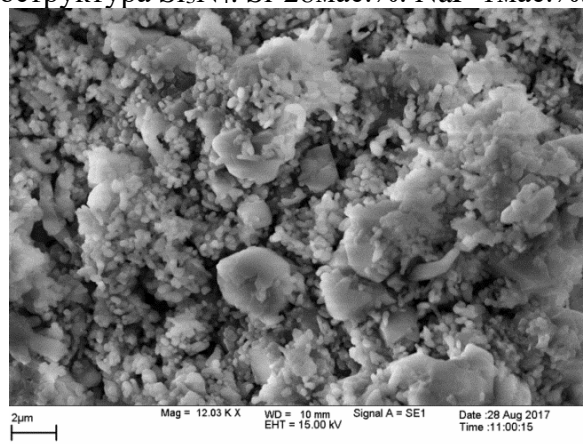


Рис. 2. Микроструктура Si₃N₄. Si-24мас.%. NaF-1мас.%. T_{гор.}=1713° С

Однако, поэлементный анализ, проведенный методом энерго-дисперсионного рассеивания, показал наличие в образцах Si_3N_4 атомов фтора и натрия в количестве 0,7-1,3 мас.%. Наличие NaF зафиксировано в точке измерения температуры, как на глубине 40 мм, так и в приповерхностном, более холодном слое спека.

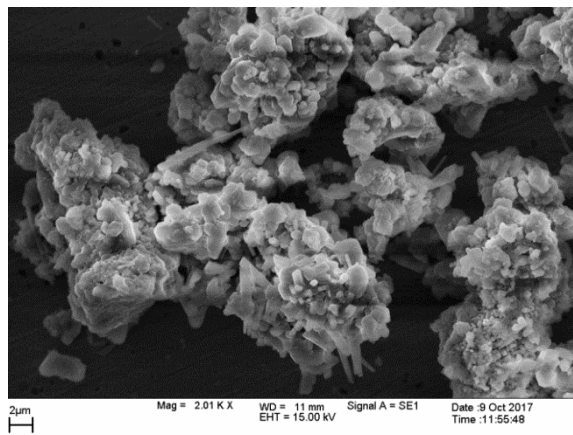


Рис. 3. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaF-3мас.%. $T_{\text{гор.}}=1773^\circ\text{C}$

Расчет равновесного состава с участием фтористого натрия для условий синтеза показал образование Si_3N_4 , $\text{Si}_{\text{жидк}}$, $\text{Na}_{\text{газ}}$, SiF , а также Na_2SiO_3 в виде жидкости. Силикат натрия видимо образуется в виде пленки на поверхности частиц кремния при взаимодействии NaF с оксидной пленкой кремния по реакции $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{NaF} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiF}$. Поскольку силикат натрия имеет более высокую температуру плавления (1089°C) и кипения, чем фтористый натрий, пленка Na_2SiO_3 , видимо, препятствует газификации кремния и, соответственно, реализации газофазного механизма структурообразования. С другой стороны, жидкая фаза и наличие атомов кислорода в силикате натрия могут способствовать фазовому переходу, согласно принятой в настоящее время теории по механизму «растворения-осаждения» осуществляемого через жидкую фазу [9, 10]. То есть силикат натрия в данном случае выполняет и роль спекающей добавки.

Влияние хлористого натрия

При введении в состав шихты 1 мас.% хлористого натрия температура горения изменялась от 1677 до 1615°C для 26 и 24 мас.% Si соответственно. Микроструктура представлена частицами равноосной и удлиненной формы (рисунок 4). При снижении температуры горения содержание частиц удлиненной формы возрастает (рисунок 5). Содержание альфа-фазы возросло на 2 мас.% по сравнению с исходной шихтой. При введении 3 мас.% NaCl в шихту температура горения составила 1802°C для 26 мас.% Si. Содержание альфа-фазы не изменилось по сравнению с исходной шихтой.

Микроструктура также представлена частицами равноосной и удлиненной формы (рисунок 6).

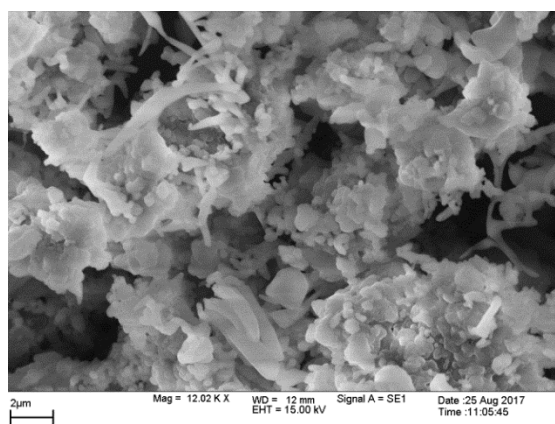


Рис. 4. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaCl-1мас.%. $T_{\text{гор.}}=1677^\circ \text{C}$

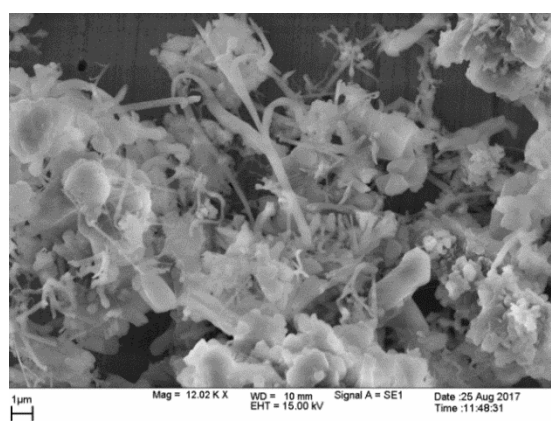


Рис. 5. Микроструктура Si_3N_4 . Si-24мас.%. NaCl-1мас.%. $T_{\text{гор.}}=1615^\circ \text{C}$

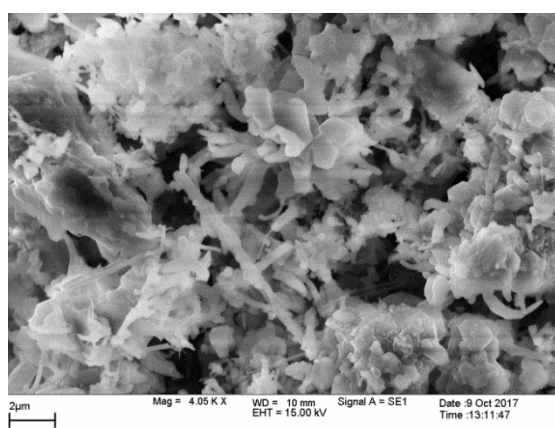


Рис. 6. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaCl-3мас.%. $T_{\text{гор.}}=1785^\circ \text{C}$

Удельная поверхность Si_3N_4 при использовании хлористого натрия в количестве 1-3 мас.% и в интервале температур горения 1615–1802° С для всех образцов находилась в диапазоне 3,7–4,2м²/г. Размеры и форма частиц не изменились. РФА показал наличие NaCl во всех образцах Si_3N_4 . Установлено, что фаза NaCl присутствует

только в поверхностном слое спека. Видимо, в процессе горения шихты, NaCl испаряется в центральной, более горячей области волны горения и конденсируется в приповерхностном, более холодном слое спека.

Образование частиц нитевидных кристаллов Si_3N_4 свидетельствует о реализации газофазного механизма структурообразования. Расчет равновесного состава с участием хлористого натрия для условий синтеза помимо нитрида кремния показал наличие $\text{Na}_{\text{газ}}$, SiCl , SiO , $\text{Si}_{\text{жидк}}$, которые, видимо, способствуют частичной реализации газофазного механизма структурообразования. Из-за низкой температура кипения NaCl возможна реакция $\text{NaCl}_{\text{газ}} + \text{Si}_{\text{жидк}} = \text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}}$ которая обеспечивает синтез Si_3N_4 по реакции $\text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}} + \text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{NaCl}$ в газовой фазе с образованием частиц игольчатой формы. При этом NaCl конденсируется в приповерхностном слое спека. Следует обратить внимание, что при использовании 3 мас. % добавки NaCl содержание альфа-фазы не уменьшается при $T_{\text{гор.}} = 1802^\circ\text{C}$, по сравнению с NaF. Это можно объяснить тем, что при использовании NaCl в волне горения образуется летучий субоксид кремния (SiO), который испаряется из зоны реакции, тем самым не участвуя в фазовом переходе, в отличие от NaF, который образует жидкую фазу силиката натрия.

Заключение

Образцы нитрида кремния, полученные с участием фтористого натрия, были измельчены керамическими шарами в воде в течение 1 часа для разрушения конгломератов и удаления фтористого натрия. Нитрид кремния отделили от раствора NaF с помощью вакуум фильтра и промыли дистиллированной водой. После сушки нитрид кремния дезагломерировали на струйной мельнице. Конечный продукт представляет собой порошок с равноосной формой частиц, полидисперсным распределением. Средний диаметр частиц, d_{50} , составил 1,2–1,5 мкм, удельная поверхность 5–6 $\text{м}^2/\text{г}$.

Выводы

При использовании добавки NaF формировались частицы Si_3N_4 равноосной формы. Установлено, что увеличение содержания NaF в шихте приводит к снижению альфа-фазы. Размер частиц уменьшается при снижении температуры синтеза. Увеличение доли NaF от 1 до 3 масс%. не влияет на размер частиц. Размер синтезированных частиц Si_3N_4 соизмерим с размером частиц исходного порошка кремния. Образование частиц равноосной формы связано, видимо, с низкой температурой плавления и высокой температурой кипения NaF и Na_2SiO_3 . Можно предположить, что пленка NaF и Na_2SiO_3 на поверхности капли кремния препятствует

его испарению, а процесс азотирования в этом случае протекает в диффузионном режиме в объеме капли жидкого кремния.

При использовании добавки NaCl формировались частицы Si₃N₄ равноосной и игольчатой формы. Образованию игольчатых частиц способствует, видимо, низкая температура кипения NaCl и, возможно, реакция $\text{NaCl}_{\text{пар}} + \text{Si}_{\text{ж}} = \text{SiCl}_{\text{газ}} + \text{Na}_{\text{пар}}$, которая стимулирует реализацию газофазного механизма структурообразования. Удельная поверхность нитрида кремния, полученного с использованием добавки NaCl, больше, чем с NaF. Возможно это объясняется образованием частиц игольчатой формы.

Литература

- [1] Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts, Nitridation of High Purity Silicon, J. Am. Ceram. Soc., 59(3), (1976) 285–289.
- [2] S.C. Zhang, W.R. Cannon, Preparation of Silicon Nitride from Silica, J. Am. Ceram. Soc., 67(10), (1984) 691–695.
- [3] M. Ekelund, B. Forslund, J. Zheng Control of Particle Size in Si₃N₄ Powders Prepared by High-Pressure Carbothermal Nitridation, J. Mater. Sci., 21, (1996) 5749.
- [4] T Yamada. Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method, Am. Ceram. Soc. Bull. 72(5), (1993) 99–106.
- [5] V.V. Zakorzhevsky, I.P. Borovinskaya Some Regularities of α-Si₃N₄ Synthesis in a Commercial SHS Reactor, Int. J. SHS., 9(2), (2000) 171–191.
- [6] В. В. Закоржевский, И. П. Боровинская Синтез нитрида кремния в режиме горения с использованием ультрадисперсных порошков кремния, Порошковая металлургия, 7/8, (2009) 3–9.
- [7] А.П. Амосов, Г.В. Бичуров Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов, М. Машиностроение, 2007. С. 526.
- [8] Per-Olov Käll. Quantitative Phase Analysis of Si₃N₄ – based Materials, Chemica Scripta, 28, (1988) 439–446.
- [9] D.R. Messier, F.L Riley, R.J. Brook The α/β Silicon Nitride Phase Transformation, J. Mater. Sci., 13, (1978) 1199–1205.
- [10] H. Suematsu, T.E. Mitchel, O. Fukunaga, and et al., The α→β Transformation in Silicon Nitride Single Crystals, J. Am. Ceram. Soc., 80(3), (1997) 615–620.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОСВОЕНИЮ АРКТИКИ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*denis-ikornikov@yandex.ru

Одной из важных задач освоения Арктики является создание новых сталей и технологий их получения. Наиболее перспективны для этого экономно легированные хладостойкие стали с высокой прочностью, работающие при температуре ниже -30°C . Основными легирующими элементами в стали являются Cr, Mn, Ni. Дополнительно, в состав хладостойких сталей могут быть введены небольшие добавки Si, Mo, V и др., существенно повышающие прочность стали при низких температурах [1, 2]. Более всего сталь охрупчивают примеси S и P, а также C, поэтому для практики большой интерес представляют низкоуглеродистые легированные стали с малым содержанием S и P.

Было установлено, что введение добавок азота в сталь уменьшает хрупкость и увеличивает хладостойкость. Растворимость азота в стали при атмосферном давлении не превышает 0,3 масс. %. Коррозионностойкие стали мартенситного (с содержанием азота до 0,1%) и аустенито-мартенситного классов (с содержанием азота до 0,15%) выплавляют в открытых индукционных или дуговых печах при атмосферном давлении. Для получения более высокого содержания азота разработано новое оборудование, позволяющее проводить плавку под давлением азота [3, 4]. Для введения азота в сталь используют, как правило, газообразный азот или азотсодержащую лигатуру (нитриды металлов или азотированные ферросплавы). Известен подход, использующий алюминотермию под давлением азота и с добавками азотсодержащей лигатуры [5]. Для экспериментальных исследований был разработан базовый состав, целевым продуктом химического превращения которого является легированная сталь (таблица 1).

Для получения азотированной стали в базовую смесь вводили добавку, включающую комбинацию Cr_2N и Cr: $\text{BC} + \text{X}(\text{Cr}) + \text{Y}(\text{Cr}_2\text{N})$. Вариация соотношения

масс Cr_2N и Cr позволяла изменять содержание азота в стали, сохраняя содержание хрома постоянным.

Таблица 1. Расчетный состав базовой смеси (БС) и стали из него

Базовая смесь, масс.%							Состав стали, масс.%					
Fe_2O_3	Al	MnO_2	NiO	MoO_3	V_2O_5	SiO_2	Fe	Mn	Ni	Mo	V	Si
51.3	25.7	14.7	6.8	0.7	0.3	0.5	70.0	18.3	10.0	1.0	0.3	0.4

В экспериментах было изучено влияние перегрузки (a) на горение смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{Cr}$, целевым продуктом химического превращения которой является сталь, легированная Cr , Mn , Ni , Mo , V и Si . Исследование показало, что при $1g$ горение сопровождается сильным разбросом смеси, а перегрузка подавляет разброс. Продукты горения – сталь и шлак – имеют литой вид.

При $a = 1g$ они плохо разделяются, а при $a = 50g$ – разделены на 2 слоя и практически не имеют сцепления. В дальнейшем все эксперименты проводили при перегрузке, $a = 50g$. Было показано, что во всех изученных интервалах концентраций Cr и Cr_2N смеси сохраняют способность к горению, η_1 и η_2 слабо изменяются, а продукты горения хорошо разделяются.

В основной серии экспериментов было изучено влияние содержания Cr_2N на интегральный химический (рисунок 1) и фазовый составы стали (рисунок 2), структуру стали (рисунок 3).

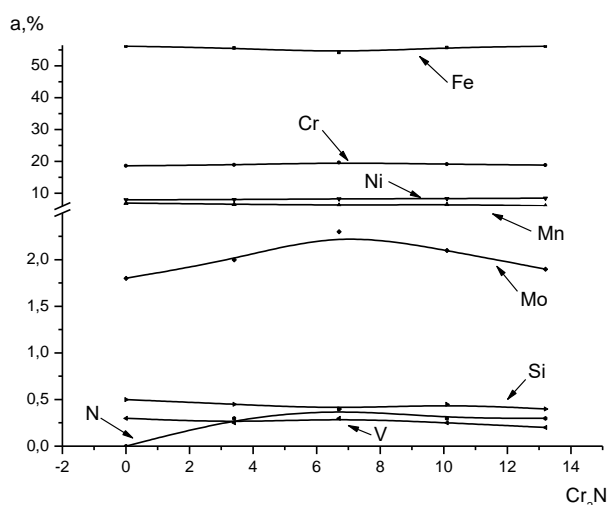


Рис. 1. Влияние содержания Cr_2N на интегральный химический состав стали. Исходная смесь: $X (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}/\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{Al}) + Y \text{Cr} + Z \text{Cr}_2\text{N}$, где $\alpha \text{Cr}_2\text{N} = m(\text{Cr}_2\text{N}) / m(\text{Cr}_2\text{N}) + m(\text{Cr}) 100\%$

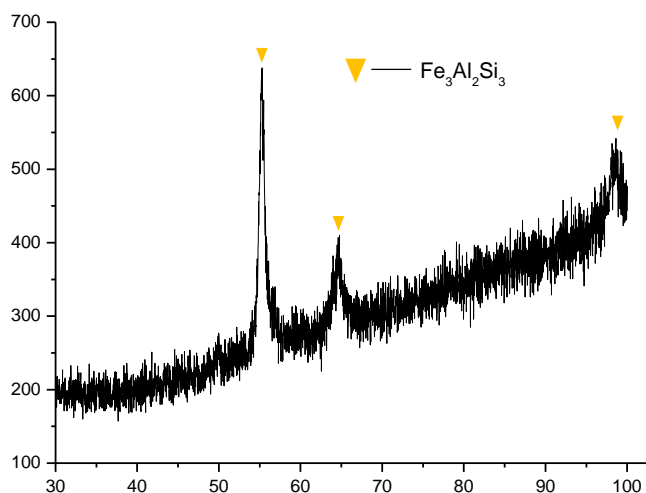


Рис. 2. Рентгенограмма стали. Исходная смесь: БС – 88,3; X – 5,0; Y – 6,7

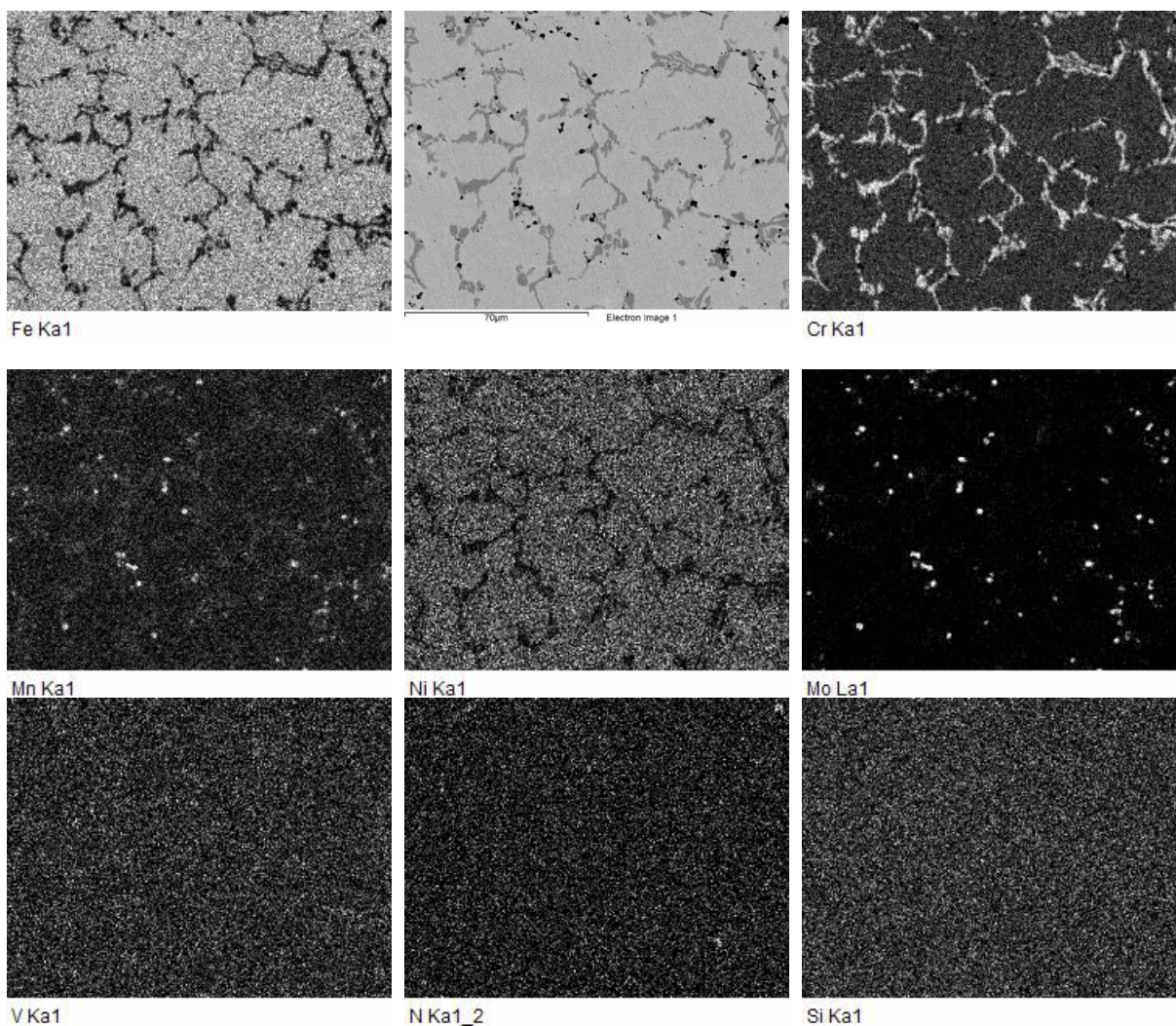


Рис. 3. Карта распределения основных элементов в стали. Исходная смесь: БС – 88,3; X – 5,0; Y – 6,7

Было установлено, что с ростом содержания Cr_2N в исходной смеси (Y) содержание азота в стали в начале возрастает до 0,3 – 0,4 масс.%, далее – не меняется

(рисунок 1). Следует отметить, что содержание N для $Y \geq 3,4$ и Mn для $0 \leq Y \leq 13,3$ в стали, полученное в экспериментах (рисунок 1), существенно меньше расчетных значений (таблица 2). Содержание всех других элементов в стали изменяется слабо и близко к расчетным значениям. По данным рентгенофазового анализа сталь имеет решетку γ -Fe (рисунок 2). Смещение пиков и их уширение свидетельствует о растворении легирующих элементов в γ -Fe.

Исходя из представлений, разработанных ранее при исследовании СВС-металлургии, можно представить следующую динамику процессов получения азотированной стали. Во фронте горения смеси $Fe_2O_3/MnO/NiO/MoO_3/V_2O_5/SiO_2/Al/Cr/Cr_2N$ протекает химическое превращение. Продуктами химического превращения являются сталь Fe/Cr/Mn/Ni/Mo/V/Si/N и шлак (Al_2O_3). Высокий тепловой эффект реакции позволяет реализовать температуру горения, превышающую температуру плавления стали и шлака. Из расплава продуктов горения формируется двухфазный расплав, в котором шлак образует сплошную среду, а сталь распределена в нем в виде капель. По мере перемещения фронта горения высота слоя расплава увеличивается. В слое формируется градиент температуры. По этой причине под воздействием гравитации (или перегрузки) развивается гравитационная конвекция. Скорость конвективного движения определяется числом Грасгофа. Согласно критерию, с увеличением градиента температуры и величины перегрузки скорость конвективного движения возрастает. Конвективное движение над фронтом горения приводит к интенсивному перемешиванию расплава, увеличению полноты химического превращения исходной смеси и формированию однородного состава продуктов горения (капель стали и шлака).

После завершения горения интенсивность конвективного движения снижается и осуществляется гравитационная сепарация продуктов горения. В оптимальных условиях полнота гравитационной сепарации близка к расчетной, и после охлаждения и кристаллизации формируется двухслойный продукт – сталь и шлак.

Литература

- [1] Ю.А Шульте, Хладнотойкие стали, Москва, Металлургия, 1970, с. 223.
- [2] В.П. Ларионов, В.Р. Кузьмин, О.И. Слепцов, А.М. Большаков и др., Хладнотойкость материалов и элементов конструкций: Результаты и перспективы. Прочность, ресурс и диагностика элементов металлоконструкций, Новосибирск, Наука, 2005, с. 290.

- [3] С.А. Крылов, А.Г. Евгенов, А.И. Щербаков, А.А. Макаров, Труды ВИАМ, **41(5)**, (2016) 1.
- [4] Ц.В. Рашев, Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением, София, Проф. Марин Дринов, 1995, с.272.
- [5] И.В. Сапегина, Г.А. Дорофеев, М.И. Мокрушина, Б.Е. Пушкарев, В.И. Ладьянов. Письма о материалах, **7(2)**, (2017) 137.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ FeNiCoCrX, ГДЕ X = Mn, Ti, Al ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1000°C

Д.Ю. Ковалев*¹, Н.А. Кочетов¹, А.С. Рогачев¹, А. Fourmont²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Laboratoire ICB, CNRS/Université Bourgogne Franche Comté, Dijon. France

*kovalev@ism.ac.ru

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержащие не менее 5 элементов в эквиатомном соотношении, образуют фазы на основе твердых растворов замещения с bcc или fcc кристаллической структурой. Формирование твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высоким значениям энтропии смешения $S_{\text{mix}} > 13$ Дж/моль•К в многокомпонентных эквиатомных сплавах, которая понижает свободную энергию системы. Кристаллическая решетка ВЭС на основе атомов разнородных элементов, имеющих различное электронное строение и атомные радиусы, существенно искажена. Вследствие этого ВЭС обладают высокими показателями механических свойств. Для них характерны сочетание прочности и пластичности, высокая твердость и износостойкость. Многие ВЭС по жаростойкости и жаропрочности конкурируют со сплавами специального назначения. Высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, возможность дисперсионного упрочнения делают привлекательным применение ВЭС для использования в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах. Для получения ВЭС традиционно используются металлургические методы. Менее распространен метод механического сплавления при высокоэнергетической обработке (ВЭМО) порошковой многоэлементной смеси. Большое внимание исследователей привлекает семейство ВЭС на основе 3d – переходных металлов состава FeNiCoCrX, где X = Al, Ti, Cu, V или Mn [1-5]. Общим ядром этого семейства является четырехкомпонентный твердый раствор CoCrFeNi с fcc структурой, который считается термически стабильной фазой в большинстве публикаций [6, 7]. Однако, недавно было обнаружено, что эта фаза является метастабильной и начинает распадаться при температуре 750° С [8]. Исследование

стабильности ВЭА при повышенных температурах является, таким образом, актуальной задачей, решение которой имеет ключевое значение для создания новых материалов. Цель работы состояла в исследовании эволюции структуры и фазового состава высокоэнтропийных порошковых сплавов на основе многокомпонентных систем FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi, полученных методом ВЭМО.

ВЭС получали методом высокоэнергетической механической обработки смесей порошков 5 элементов Fe-Ni-Co-Cr-X, где X=Mn, Ti, Al взятых в эквимолярном соотношении. Обработка проводилась в шаровой планетарной мельнице «Активатор-2S». Скорость вращения планетарного диска составляла 700 об/мин, барабанов – 1400 об/мин. Исследование стабильности ВЭС проводили методом высокотемпературной рентгенографии в интервале 25–1000° С. Нагрев вели в температурной приставке НТК2000 «Anton Paar» к дифрактометру ARL`XTRA, излучение CuK α . Порошковый сплав слоем толщиной около 100 мкм наносили на поверхность вольфрамового нагревателя. Для температурных измерений использовалась термопара ВР5/20. Нагрев осуществлялся в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па. При максимальной температуре 1000° С остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Регистрацию рентгенограмм проводили при температурах 25°С, 600°С, 800°С и 1000°С. Нагрев до температур изотермической выдержки вели со скоростью 100 град/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 минут. Далее проводили съемку рентгенограмм с шагом 0.02° и временем набора 2 секунды в точке. РФА порошков до и после ВЭМО, а также после температурных исследований, проводился на дифрактометрах ДРОН-3М на излучениях CrK α и FeK α . Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки после отжига в исследуемый сплав добавлялся эталон Si (NIST SRM 640D).

Сплав FeNiCoCrMn

РФА сплава FeNiCoCrMn после ВЭМО показал, что в результате обработки формируется однофазный твердый раствор на основе fcc структуры. Дифракционные линии сплава существенно уширены (рисунок 1б), что свидетельствует о высокой степени дефектности кристаллической структуры материала после ВЭМО.

Последовательность рентгенограмм (рисунок 2) при нагреве исследуемого материала отображена в виде поля, где интенсивность дифракционной линии пропорциональна степени почернения. Слева приведены рентгенограммы при температурах изотермической выдержки 600°С, 800°С и 1000°С, а также исходная и конечная рентгенограммы при комнатной температуре. Анализ дифракционных

данных, полученных при нагреве сплава FeNiCoCrMn, показывает, что с увеличением температуры происходит снижение дефектности кристаллической структуры, что отражается на ширине дифракционных линий. Очевидно, что при нагреве идут диффузионные процессы, приводящие материал в равновесное состояние за счет уменьшения дефектности и релаксации микронапряжений, возникающих при ВЭМО. Оценка, выполненная в предположении только вклада дисперсности в уширение дифракционной линии, показала, что после ВЭМО размер ОКР составил 12 нм, а после изотермического отжига произошло его увеличение до 230 нм. Однофазный сплав FeNiCoCrMn, сформировавшийся после ВЭМО, сохраняет исходную гранецентрированную кристаллическую структуру при нагреве до 1000°C и последующем охлаждении, т.е. не испытывает полиморфных и фазовых превращений. Следовательно, в исследованном температурном интервале сплав FeNiCoCrMn, полученный высокоэнергетической механической обработкой, является стабильным соединением.

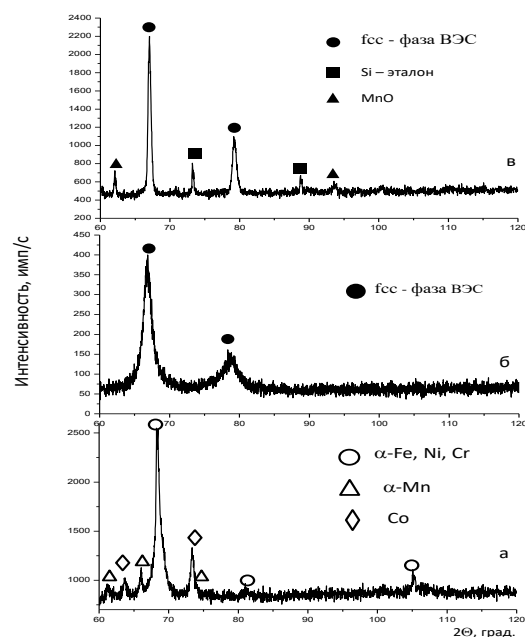


Рис. 1. Рентгенограммы сплава FeNiCoCrMn (излучение Cr K α): а – исходная смесь; б – после ВЭМО в течение 5 минут; в – после ВЭМО и изотермического отжига при T=1000°C

Очевидно, что при нагреве идут диффузионные процессы, приводящие материал в равновесное состояние за счет уменьшения дефектности и релаксации микронапряжений, возникающих при ВЭМО. Однофазный сплав FeNiCoCrMn, сформировавшийся после ВЭМО, сохраняет исходную гранецентрированную

кристаллическую структуру при нагреве до 1000° С и последующем охлаждении, т.е. не испытывает полиморфных и фазовых превращений. Следовательно, в исследованном температурном интервале сплав FeNiCoCrMn, полученный высокоэнергетической механической обработкой, является стабильным соединением.

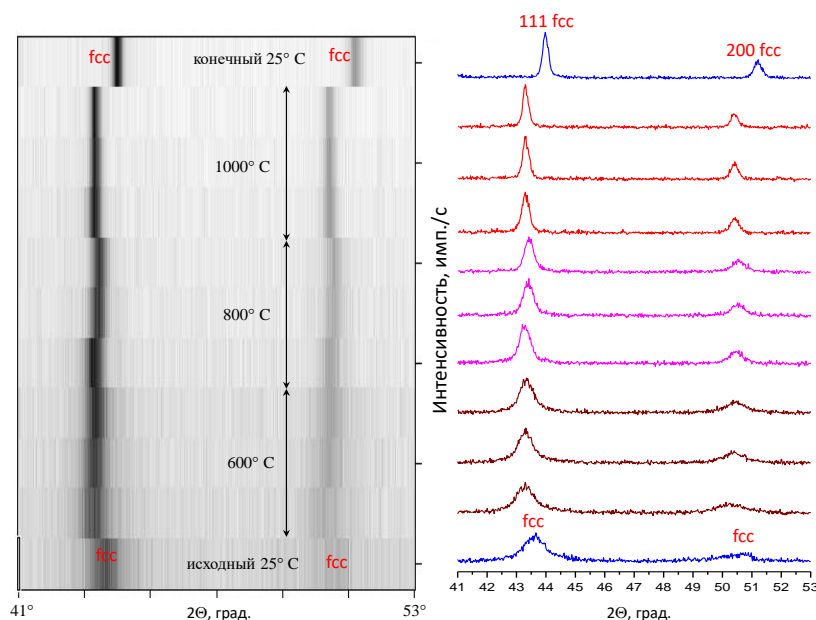


Рис. 2. Последовательность рентгенограмм при нагреве сплава FeNiCoCrMn

Сплав FeNiCoCrTi

РФА сплава FeNiCoCrTi после ВЭМО показал, что в результате обработки образуется двухфазный сплав, в состав которого входят твердые растворы замещения на основе fcc и bcc фаз (рисунок 3). Дифракционные линии сплава уширены, а соотношение интенсивностей пик-фон существенно ниже, чем у исходной смеси. Очевидно, что ВЭМО многокомпонентной смеси FeNiCoCrTi приводит к формированию неравновесной структуры, характеризующейся высоким содержанием дефектов и концентрационных неоднородностей состава. В отличие от ВЭМО смеси, содержащей вместо титана марганец, в которой наблюдается формирование однофазного сплава, активация смеси, содержащей титан, приводит к образованию двухфазного продукта. Анализ данных высокотемпературной рентгенографии (рисунок 4), полученных при нагреве многокомпонентного сплава FeNiCoCrTi показывает, что изотермическая выдержка при 600°С приводит к появлению узкой дифракционной линии 110 bcc-фазы, что говорит о высокой степени совершенства ее структуры. При этом линия fcc-фазы остается достаточно широкой (рисунок 4). При увеличении температуры до 800°С, интенсивность дифракционной линии 110 bcc-фазы

существенно уменьшается, и при 1000°C она исчезает. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности линий 111 и 200 fcc-фазы и их сужение.

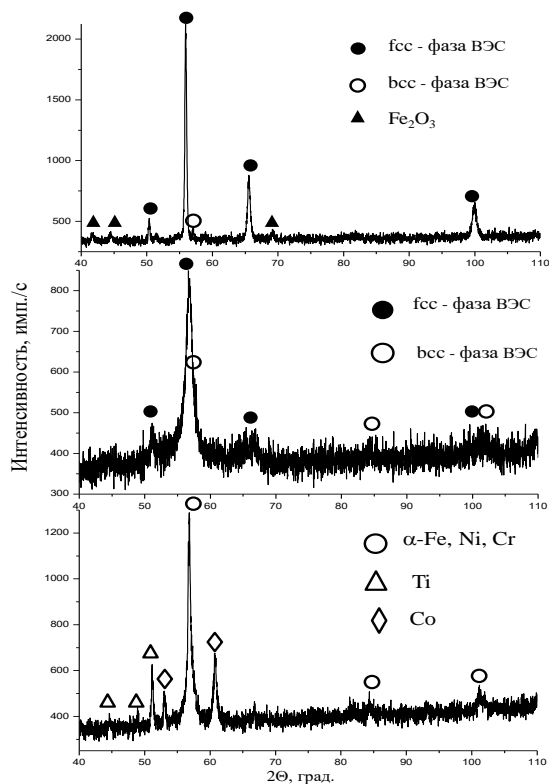


Рис. 3. Рентгенограммы сплава FeNiCoCrTi (излучение Fe K α): а – исходная смесь; б – после ВЭМО в течение 30 минут; в – после ВЭМО и изотермического отжига при T=1000°C

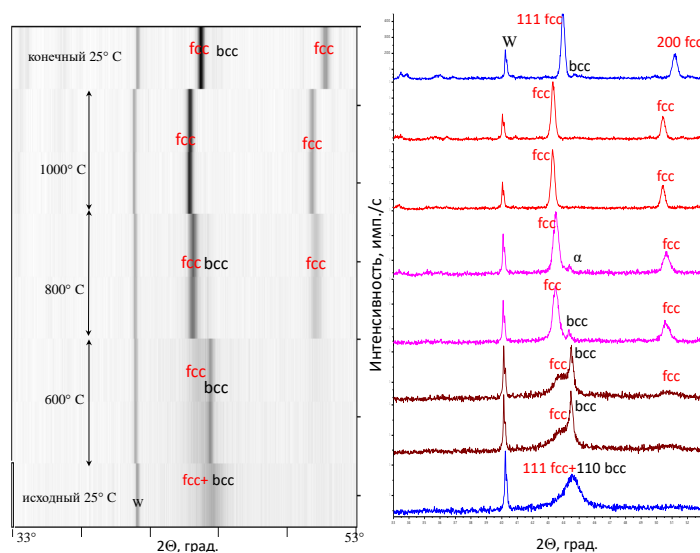


Рис. 4. Последовательность рентгенограмм при нагреве сплава FeNiCoCrTi

Полученный результат свидетельствует о переходе bcc \rightarrow fcc при температуре выше 800°C, аналогичном полиморфному превращению феррит–аустенит.

Существенное сужение дифракционных линий fcc-фазы обусловлено как снижением дефектности кристаллической структуры, вызванной ВЭМО, так и диффузионным выравниванием распределения элементов сплава по зерну. Образовавшийся при 1000°C сплав FeNiCoCrTi с fcc кристаллической структурой при последующем охлаждении остается преимущественно однофазным. В конечном продукте после охлаждения доминирующей является fcc-фаза твердого раствора с параметром элементарной ячейки $a=3.5780 \text{ \AA}$. Вместе с тем, на рентгенограмме сплава после охлаждения присутствует слабая дифракционная линия, угловое положение которой соответствует линии 110 bcc-фазы (рисунок 3в).

Сплав FeNiCoCrAl

РФА сплава FeNiCoCrAl после ВЭМО показал, что в результате обработки образуется однофазный bcc твердый раствор. Дифракционные линии сплава существенно уширены (рисунок 5б), что свидетельствует о низкой степени кристалличности, вследствие высокой степени дефектности после ВЭМО. При изотермической выдержке в течение 2 часов при 600°C и 2 часов при 800°C материал остается однофазным. Нагрев до 1000°C приводит к появлению и росту интенсивности линий фаз fcc твердого раствора и интерметаллидной σ фазы. После охлаждения сплав содержит fcc и bcc твердые растворы и σ фазу.

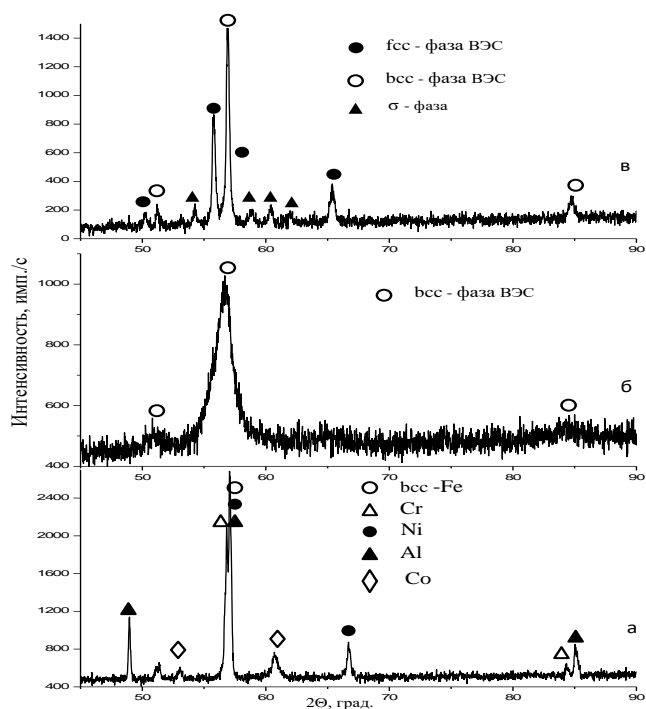


Рис. 5. Рентгенограммы сплава FeNiCoCrAl (излучение Fe $K\alpha$): а – исходная смесь; б – после ВЭМО в течение 30 минут; в – после ВЭМО и изотермического отжига при $T=1000^\circ\text{C}$

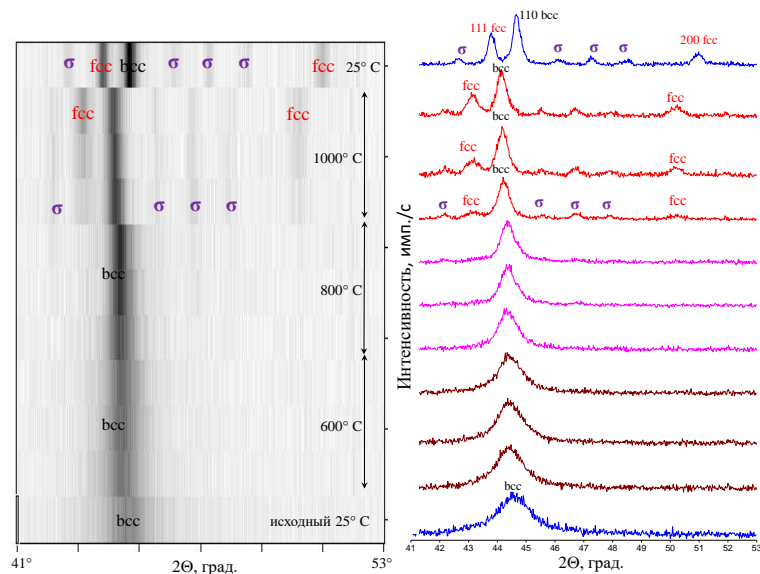


Рис. 6. Последовательность рентгенограмм при нагреве сплава FeNiCoCrAl

В таблице 1 приведены параметры ячейки фаз в исследуемой системе, относящихся к пространственной группе Fm3m (fcc фазы). Сопоставление метрики ячейки ВЭС FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi с известными фазами, включающими переходные металлы, показывает, что полученные сплавы имеют параметр элементарной ячейки, близкий к тройным соединениям рассматриваемой системы.

Таблица 1. Параметры ячейки fcc фаз

Фаза	ICDD PDF2 Card №	Параметр ячейки, Å
Ni	04-0850	3.5238
Co	15-0806	3.5447
γ -Fe	88-2324	3.4300
$Cr_{0.7}Fe_{0.36}Ni_{2.9}$	33-0945	3.5537
FeNiCoCrMn	ВЭМО+отжиг	3.565(3)
FeNiCoCrTi		3.578(0)
FeNiCoCrAl		3.586(6)

Таким образом, исследования высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrMn, FeNiCoCrTi и FeNiCoCrAl, полученных ВЭМО, показали, что только сплав, содержащий Mn, остается стабильным и сохраняет fcc кристаллическую структуру после нагрева до 1000°C. В сплавах FeNiCoCrTi и FeNiCoCrAl при отжиге наблюдается формирование bcc фазы твердого раствора и интерметаллидной σ -фазы.

Следовательно, в температурном интервале до 1000°C ВЭС FeNiCoCrMn является наиболее стабильным соединением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант № 18-53-15006 (совместная Российско-Французская Программа РФФИ–НЦНИ).

Литература

- [1] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 61, (2014) 1–93.
- [2] D. B. Miracle, O. N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, 122, (2017) 448–511.
- [3] W. Ji, Z. Fu, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 589, (2014) 61–66.
- [4] D. Y. Li, Y. Zhang, The ultrahigh chirpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures, *Intermetallics*, 70, (2016) 24–28.
- [5] S. Mohanty, T. N. Maity, S. Mukhopadhyay, S. Sarkar, N. P. Gurao, S. Bhowmick, Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: microstructure and mechanical properties, *Materials Science & Engineering A*, 679, (2017) 299–313.
- [6] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys, Formation of solid solution phase or amorphous phase, *Prog. Nat. Sci*, 21, (2011) 433–446.
- [7] M. S. Lucas, G. B. Wilks, L. Mauger, J. A. Munoz, O. N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S. L. Semiatin, M. B. Stone, D. L. Abernathy, E. Karapetrova, Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi, *Appl. Phys. Lett.*, 100, (2012) 257907.
- [8] F. He, Z. Wang, Q. Wu, J. Li, J. Wang, C. T. Liu, Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures, *Scripta Materialia*, 126, (2017) 15–19.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ СВС ПРОЦЕССАХ НА ПРИМЕРЕ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СОСТАВНОЙ СМЕСИ (Ni+Al)–(Ti+C)

Р.А. Кочетков*, Б.С. Сеплярский, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

В работе для реализации термически сопряженных реакций использована гранулированная шихта, состоящая из перемешанных между собой гранул разного состава. В таком случае скорость теплообмена между донором и акцептором практически не зависит от размера всей шихты, а определяется лишь размерами используемых гранул. Преимуществом такого способа является возможность масштабирования процесса, оптимизированного в лабораторных условиях, без изменения его характеристик и свойств целевого продукта синтеза.

В качестве термически сопряженной системы была выбрана гранулированная смесь, состоящая из отдельных гранул Ti+C и Ni+Al. Особенностью данной смеси, является сочетание быстро горящего высокотемпературного состава Ti+C (донор) с медленно горящим Ni+Al (акцептор). Адиабатические температуры горения смесей Ti+C и Ni+Al, рассчитанные по программе THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo>) составляют 3290 К для смеси Ti+C и 1912 К для смеси Ni+Al. В ряде экспериментов гранулы Ni+Al заменялись на инертные гранулы Al₂O₃ со схожими гранулометрическими характеристиками.

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 1.

Для обеспечения равномерного зажигания как составной гранулированной шихты, так и шихты из гранул Ni+Al в экспериментах использовалась поджигающая засыпка из 0.8÷1 г гранул Ti+C. Фотография кварцевой трубки с гранулированной смесью (Ni+Al)–(Ti+C) и поджигающей подсыпкой из гранул Ti+C сверху показана на рисунке 1.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты.

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



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

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

В экспериментах по горению составной смеси (Ni+Al)–(Ti+C) сначала была использована шихта с объёмным соотношением гранул донора и акцептора 50%/50%, что соответствует массовому соотношению 64%(Ni+Al)/36%(Ti+C). Однако при горении данной смеси наблюдалось хаотичное искривление фронта, характерное для

горения разбавленных смесей вблизи пределов распространения. Для получения стабильных результатов содержание донорной смеси Ti+C в шихте было увеличено до 60% в объемных долях, что соответствует составу 54%(Ni+Al)/46%(Ti+C) в массовых долях. Расчетная адиабатическая температура горения такой смеси 2518 К, что значительно выше температуры плавления никелида алюминия стехиометрического состава (1912 К). Средняя скорость горения такой шихты составила 12.5 мм/с. Учитывая, что скорость горения смеси, состоящей только из гранул состава Ni+Al намного ниже, чем скорость горения составной смеси и состоящей только из гранул Ti+C, можно предположить, что в смешанной гранулированной шихте (Ni+Al)–(Ti+C) во фронте реакции гранулы Ni+Al ведут себя как инертные частицы, то есть воспламеняются и сгорают уже после прохождения видимого фронта горения. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты, где гранулы Ni+Al в шихте были заменены на инертные гранулы Al₂O₃ такого же размера и в таком же массовом соотношении 54%Al₂O₃/46%(Ti+C). Эксперименты показали, что такая смесь не способна к горению – не воспламенялся даже верхний слой засыпки под действием длительного прогрева раскаленной спиралью или поджигающей засыпкой. Этот позволяет сделать вывод, что в термически сопряженной гранулированной смеси (Ni+Al)–(Ti+C) зажигание гранул Ni+Al происходит во фронте горения. Важно отметить, что продукты горения составной смеси (Ni+Al)–(Ti+C) не спекались и образец легко разделялся на отдельные гранулы вручную без каких-либо приспособлений. Это довольно неожиданный результат, потому что адиабатическая температура горения такой смеси намного превышает температуру плавления никелида алюминия стехиометрического состава, и следовало ожидать его растекания по гранулам карбида титана. Таким образом, при такой реализации процесса появляется возможность выделения легкодробящегося целевого продукта из смеси механически (за счет разных размеров гранул акцептора и донора, разных плотностей, отличных магнитных характеристик и т.д.)

Выводы

Изучены закономерности горения термически сопряженной гранулированной смеси, состоящей из смеси гранул разного состава Ni+Al и Ti+C, отличающихся скоростью и температурой горения.

Экспериментально доказано, что воспламенение акцепторных гранул Ni+Al происходит во фронте горения.

Определено время выравнивания температур донорной и акцепторной смеси, которое оказалось существенно меньше времени остывания всего образца, что позволяет масштабировать процесс, оптимизированный в лабораторных условиях, без изменения его характеристик и свойств целевого продукта синтеза.

На примере смеси $(\text{Ni+Al})-(\text{Ti+C})$ показано, что использование гранулированных смесей для проведения сопряженных термических реакций позволяет получать продукты горения в виде легко разрушаемого образца, даже если температура плавления продукта взаимодействия акцепторной смеси меньше адиабатической температуры горения.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОБРАЗЦОВ ИЗ ИСХОДНОЙ И АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti+Ni ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Н.А. Кочетов*, Б.С. Сеплярский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черногловка, Россия

* kolyan_kochetov@mail.ru

Сплавы на основе никелида титана широко применяются в медицине и технике. Современным способом получения интерметаллидов является синтез с помощью горения, который может осуществляться как в режиме послойного горения (СВС) [1-3], так и в режиме теплового взрыва [4-8]. При комнатной температуре в нормальных условиях не удастся реализовать процесс горения в системе Ti+Ni. Для реализации этого процесса в данной системе обычно используется предварительный нагрев, либо предварительная механическая активация (МА) смеси [8-10]. Прошлые исследования [12-14] показали, что в смесях металлов в результате МА формируются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов. Ранее было установлено, что в порошках металлов после МА [15], и, в частности, в активированной смеси Ti+Ni [9] взаимодействие реагентов в волне горения может происходить в режиме реакционной диффузии. Логично задаться вопросом – какова причина горения в случае не активированной смеси, когда нет композитных частиц? Одной из возможных причин может быть образование жидкой фазы из-за повышения температуры во фронте горения при предварительном нагреве образца.

Также была поставлена задача – выяснить, отличается ли механизм взаимодействия реагентов при горении активированной смеси по сравнению с исходной смесью. Будет ли образовываться жидкая фаза в этом случае?

Методика экспериментов

В работе использовался порошок никеля марки ПНК и порошок титана марки ПТОМ. Средний размер частиц никеля составлял 10 мкм, титана – 50 мкм.

МА эквимолярной смеси порошков Ti+Ni осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g [12-15]. Продолжительность МА составляла 5 и 9 мин.

Цилиндрические прессованные образцы диаметром 10 мм и высотой около 15 мм получали двухсторонним холодным прессованием.

Процессы горения и теплового взрыва исследовались в камере постоянного давления в среде аргона при давлении 1 атм. Предварительный нагрев образцов осуществлялся с помощью нагрева электрическим током молибденовой проволоки, окружающей исследуемый образец. Начальная и максимальная температуры горения и теплового взрыва измерялись вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20.

Результаты и обсуждение

В смесях после МА удалось реализовать процесс горения при комнатной температуре. В исходной смеси без предварительного подогрева процесс горения реализовать не удалось, минимальное значение начальной температуры, при которой удалось реализовать горение в образцах из исходной смеси, составило 130° С. При нагреве до 190° С в активированных смесях происходил тепловой взрыв. После 5 мин МА максимальная температура горения смеси не зависит от начальной температуры, а после 9 мин МА максимальная температуры горения увеличивается с ростом начальной температуры. Данный факт, по-видимому, связан с более полной глубиной превращения исходных реагентов в случае продолжительности МА 9 мин.

Скорость горения исходной смеси увеличивается с увеличением начальной температуры. Во всем исследованном диапазоне значений начальной температуры (130°С–276°С) реализуется процесс послойного горения (рисунок 1). В случае активированной смеси после значительного повышения скорости горения с 2 до 25 мм/с в интервале температур 20°С–120°С дальнейшее повышение начальной температуры приводит к уменьшению скорости горения. При повышении начальной температуры до 190° С в МА смеси происходит тепловой взрыв. Аналогичные результаты были получены для МА смеси в работе [9, 10]. Однако стадия уменьшения скорости горения при повышении начальной температуры в [9, 10] заканчивалась не тепловым взрывом смеси, а прекращением горения при температуре большей 300° С.

Авторы работы [9, 10] объясняют уменьшение скорости в области повышенных температур отжигом неравновесных дефектов, созданных в результате активации, что и ведет к снижению скорости горения. Их отсутствие (неравновесных дефектов) приводит к невозможности инициирования горения. Другим объяснением

наблюдаемых зависимостей скорости горения от начальной температуры является образование в МА смеси нестабильных твердых растворов [16]. Было показано, что МА может приводить к образованию неравновесных перенасыщенных растворов с малым размером кристаллитов, которые вследствие изменений структуры могут обладать уникальными реакционными свойствами [13]. Именно с образованием нестабильных твердых растворов авторы статьи связывают необычное поведение зависимости скорости горения от начальной температуры в МА смесях.

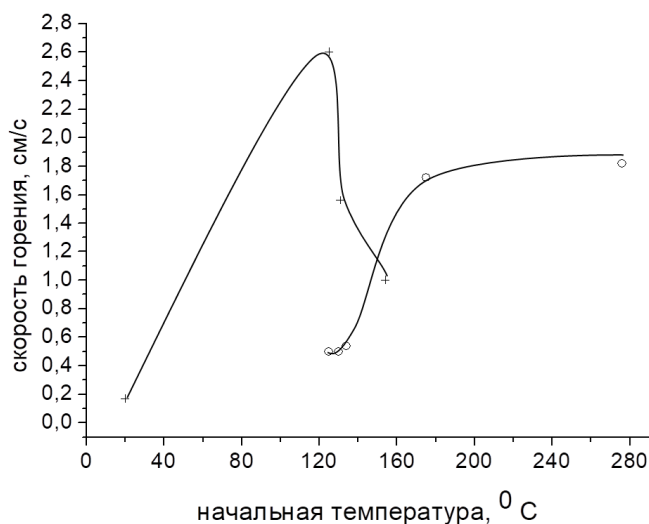


Рис. 1. Зависимость скоростей горения от начальной температуры для смесей Ti+Ni:
○ — исходная смесь, + — МА 5 мин смесь

Изучение образцов продуктов показало, что в процессе горения образцов из исходной смеси образуется жидкая фаза, первоначальная цилиндрическая форма образцов изменяется. Это изменение первоначальной формы становится более заметным при увеличении начальной температуры горения. Образцы продуктов из активированных смесей не содержат следов плавления. Как после горения, так и после теплового взрыва первоначальная форма образцов из МА смесей сохраняется. На рисунке 1 есть небольшая область начальных температур, где удалось инициировать послонное горение как в активированных, так и в исходных смесях. Естественно, возникает вопрос: как при одной и той же начальной температуре в исходных смесях достигается температура плавления, а в активированных нет. Ответ на этот вопрос состоит в том, что образцы из исходной смеси горят в нестационарном режиме, когда стадия депрессии сменяется быстрым сгоранием прогретого слоя вещества, образовавшегося на стадии депрессии. При сгорании прогретого слоя температура горения превышает адиабатическую температуру горения, что приводит к появлению жидкой фазы и позволяет реализовать процесс горения в образце из исходной смеси.

Заключение

Таким образом, установлены области реализации послойного режима горения в исходной и активированных смесях Ti+Ni. Показано, что при нагреве до 190° С в активированных смесях происходит тепловой взрыв. Предложено объяснение уменьшения скорости горения активированной смеси в области повышенных начальных температур. Дано объяснение различных механизмов реализации послойного режима горения в смеси из исходных и МА порошков при одинаковой начальной температуре. Установлено, что различие в механизмах горения смеси из исходных порошков и МА смеси приводит к различному фазовому составу продуктов горения. Результаты данного исследования могут найти применения для оптимизации процесса получения сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

Литература

- [1] E. Medda, F. Delogu, G. Cao, *Materials Science and Engineering: A361*, (2003) 23–28.
- [2] R. Orru, G. Cao, Z.A. Munir, *Metallurgical and Materials Transactions*, 30A, (1999) 1101–1108.
- [3] M. Adeli, S.H. Seyedein, M.R. Aboutalebi, M. Kobashi, N. Kanetake, *Journal of Alloys and Compounds*, 497, (2010) 100–104.
- [4] S.H. Lee, J.H. Lee, Y.H. Lee, D.H. Shin, Y.S. Kim., *Materials Science and Engineering A281*, (2000) 275–285.
- [5] N. Bertolino, M. Monagheddu, A. Tacca, P. Giuliani, C. Zanotti, U. Anselmi-Tamburini. *Intermetallics*, 11, (2003) 41–49
- [6] М.А. Корчагин, *Физика горения и взрыва*, 51, (2015) 7–86.
- [7] O. D. Boyarchenko, O. K. Kamynina, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, I. Gotman , and L. M. Umarov, *Inter. Journal of SHS*, 19, (2010) 285–291.
- [8] V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, I.A. Ditenberg, A.N. Tyumentsev, N. Z. Lyakhov, *Powder Technol.*, 335, (2013) 606–613.
- [9] М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов, *Физика горения и взрыва*, 39, (2003) 51–59.
- [10] М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов. *Физика горения и взрыва*, 39, (2003) 60–68.
- [11] В.И. Итин, Т.В. Монасевич, А.Д. Братчиков, *Физика горения и взрыва*, 33, (1997) 48–51.

- [12] Н.А. Кочетов, Химическая физика, 35, (2016) 49–54.
- [13] Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский, Химическая физика, 36, (2017) 50–55.
- [14] Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский, Физика горения и взрыва, 50, (2014) 29–35.
- [15] D. Yu. Kovalev, N. A. Kochetov, V. I. Ponomarev and A. S. Mukasyan, Inter. Journal of SHS, 19, (2010) 120–125.
- [16] А. С. Рогачёв, А. С. Мукасьян, Физика горения и взрыва, 46, (2010) 3–30.

КОНКУРЕНЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ЧЕРЕЗ ПРЕГРАДУ

П.М. Кришеник*, С.В. Костин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* petr@ism.ac.ru

Показано, что при потере устойчивости плоского фронта горения возможно формирование неоднородных волновых режимов [1, 2]. Неустойчивость плоского фронта отражается на основных закономерностях прохождения горения в многослойных системах, в том числе прохождения через преграду.

В работе экспериментально исследуется переход горения слоя порошка титана через преграду сложной конфигурации с учетом возможной потери устойчивости плоского фронта. Особенностью исследуемого процесса является наличие конкурирующих процессов тепло- и массопереноса, которые определяют характер переходного процесса горения. Изучено влияние газодинамических факторов структуры волнообразного фронта горения слоя порошка титана и формы инертной преграды на нестационарную динамику переходного процесса горения. Проводится анализ влияния конвективного транспорта горючего компонента в зону реакции и теплопереноса на переходные процессы. Показана возможность оптимизации горения слоевых систем за счёт аккумуляции тепла на границе контакта слоёв. Установлено, что анализ процессов горения в этих условиях позволяет получить методы управления зажиганием и переходными процессами горения пористых слоёв. Инициирование горения за преградой зависит от совокупности факторов: аккумуляции тепла у основания клиновидной преграды имеющей форму тупого угла и достаточного подвода воздушной смеси к этой области.

В качестве модельной системы рассматривалось горение слоя порошка титана с внедрённой поперечной преградой. Горение реализовывалось в воздушной атмосфере при нормальных давлениях. Наличие примеси водорода в исходном порошке титана и примерно одного процента аргона в воздухе позволило рассмотреть лимитирующее

влияние скорости газообмена на исследуемый процесс перехода волны горения через фигурную преграду.

При горении горизонтального слоя порошка титана на открытой поверхности, формирование восходящих над высокотемпературной зоной конвективных газовых потоков стимулирует приповерхностное течение воздуха. Эти течения препятствуют подводу активных газообразных реагентов (кислорода и азота) в зону реакции. Реализуется одно из условий потери устойчивости плоского фронта горения пористых сред – ограниченный подвод газообразных реагентов. В этом случае появляется возможность формирования бифронтальной волновой структуры, когда сразу за фронтом горения наблюдается восходящий прозрачный бесцветный парагазовый поток с образованием слабо окрашенного пламени, под которым прекращается горение слоя порошка. Следом за этой зоной наблюдается вторичный фронт с последующей за ним зоной догорания. Установлено, что формирование двух отдельных зон реакций связано с аккумуляцией атмосферного аргона и выделением водорода из порошка титана, сгорающего в виде прозрачного слабо окрашенного (из-за наличия примесей) пламени над раскалённой поверхностью полупродукта горения порошка.

Первый фронт является встречным набегающему воздушному потоку, а второй фронт – спутный. При встречной фильтрации газа глубина превращения титана в зоне реакции определяется интенсивностью переноса активного газа в зону реакции и скоростью химической реакции. Между ними над поверхностью слоя наблюдался факел с образованием паров воды как результат взаимодействия выделившегося из порошка титана водорода с кислородом воздуха.

Горение во встречном режиме, наличие восходящего парагазового потока над высокотемпературной зоной реакции и продуктов горения приводит к неполноте превращения конденсированной фазы. Нехватка активного газа в зоне реакции и теплотери способствуют потере устойчивости плоского фронта [1, 2]. При искривлении плоского фронта ускоренному сгоранию вогнутого участка, получающему большее количество тепла от продуктов горения, препятствует снижение скорости подвода окислителя из-за восходящего потока примесных газов. Напротив, выпуклый выступ ведущего фронта горения имеет лучшие условия для поступления газообразного окислителя, но этому сопутствует и увеличение рассеивания тепла из зоны горения.

Отмеченная особенность протекания тепло-газообмена в зоне экзотермической реакции, формирование «устойчивого» волнообразного фронта в воспламенителе, очевидно, влияет на переход горения через инертную преграду.

При анализе перехода горения через преграду в виде никелевой ленты в форме клина, направленного навстречу фронту, показано, что вершина клина из-за рассеивания тепла, несмотря на лучшие условия газообмена, может оказаться не благоприятной для инициирования загорания за преградой (для высоко активированной экзотермической реакции) (рисунок 1).

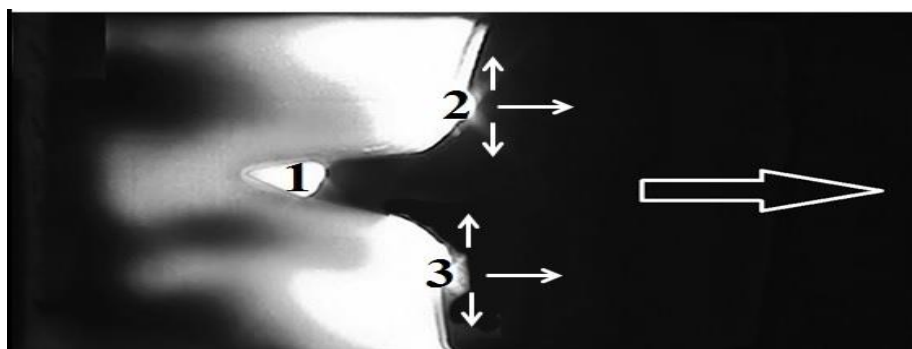


Рис. 1. Зажигание и переходной процесс горения. Тонкие стрелки – направление дальнейшего движения распространения горения слоя порошка титана за преградой, толстая стрелка – направление общего распространения фронта горения

Установлено, что развитие переходного режима гетерогенного горения зависит от параметров разнонаправленного действия при изменении кривизны преграды или её формы. Как следствие, горение за преградой, по краям основания клина, опережает горение по центру – местоположения острия клина. Горение за преградой распространяется от высокотемпературных очагов вдоль инертной преграды в поджигаемом слое. Зажигание слоя и переходной процесс горения за остриём клинообразной преграды запаздывает из-за блокирования подвода воздуха восходящим потоком парогазовой смеси над боковыми участками с опережающим горением.

При анализе перехода фронта горения порошка титана через фигурную преграду в виде клина, направленного по направлению горения, показано, что горение внутри клина не достигает его острия, что объясняется рассеиванием тепла. Этот результат качественно совпадает с выводами исследования горения безгазовых систем в клине [3]. Горение слоя титана в этой области лимитируется не подводом воздушной смеси в зону реакции, а теплопотерями в инертную преграду. За преградой горение начиналось от сформировавшихся очагов у основания клина. Наблюдалось опережающее горение вдоль границы клиновидной преграды по прогретому порошку (рисунок 2).

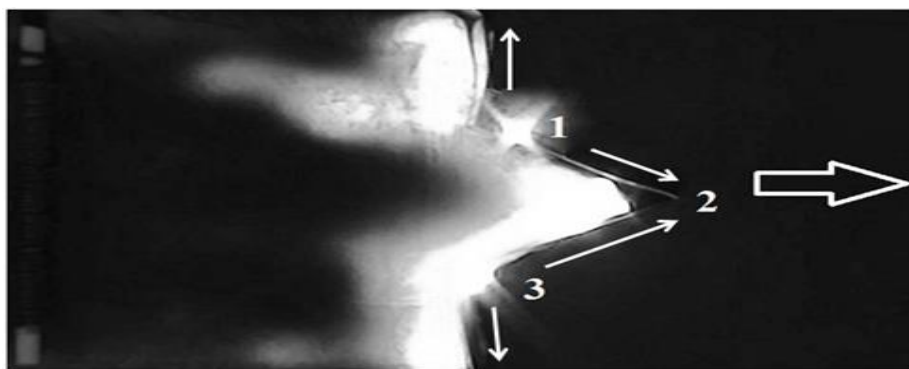


Рис. 2. Зажигание у основания клинообразной преграды. Направление распространения горения от очагов вдоль стенок преграды указано тонкими стрелками

Показано, что инициирование горения за преградой зависит от совокупности факторов: аккумуляции тепла у основания клиновидной преграды, имеющей форму тупого угла, и достаточного подвода воздушной смеси к этой области. Вершина клина из-за рассеивания тепла, несмотря на лучшие условия газообмена, может оказаться не благоприятной для инициирования зажигания за преградой (для высоко активированной экзотермической реакции).

Показано, что, сопоставляя геометрические характеристики элементов преграды и установившейся линии фронта, можно дать прогнозирующие оценки переходного процесса гетерогенного горения слоевой системы. Из результатов опытов следует, что есть, по крайней мере, два оптимальных значения, и оба отличны от плоской преграды – один для выступа и один для её впадины, размеры которых подлежат определению. Необходимые характеристики получены из анализа видеозаписи горения слоя титана, начиная со времени установления формы и кривизны фронта. Проведен критериальный анализ оптимальных условий перехода фронта горения через фигурную преграду. Установлено, что модель преграды в виде «клина» применима для оценки устойчивости переходного режима горения. Получен феноменологический критерий для оценки характера переходного режима горения в условиях разрушения плоской структуры фронта. Анализ результатов показывает, что минимальное время зажигания и развитие переходного процесса зависят как от формы инертной преграды, так и от фронта. Показано существование значений кривизны выступа и впадины линии фронта, при котором соблюдается оптимальное соотношение значений передачи тепла кондуктивным механизмом и массообмена в переходном режиме горения.

Литература

- [1] С.В. Костин, П.М. Кришеник, Н.И. Озерковскя, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, Физика горения и взрыва, 48(1), (2012) 3–13.
- [2] С.В. Костин С. В., Кришеник П. М., К.Г. Шкадинский, Физика горения и взрыва, 50(1), (2014) 50–58.
- [3] В.В. Stepanov and A.S.Rogachev, Int. J. Self-Propagating High-Temperature. Synth. 1(3), (1992) 409–416.

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Ti + xC$

Т.Г. Лисина*, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*lisina@ism.ac.ru

Существование конвективного режима горения гранулированных смесей $Ti + xC$ ($0.5 \leq x \leq 1$) в спутном потоке азота при перепадах давления ниже $1 \div 2$ атм было показано в экспериментальных работах [1, 2]. Конвективным режимом мы называем процесс горения, в котором перенос тепла фильтрующимся газом играет ведущую роль в механизме распространения волны горения и обеспечивает более высокую скорость фронта горения, чем в кондуктивном режиме. Кондуктивным мы называем такой режим горения, когда поток тепла из зоны реакции обеспечивается кондуктивной теплопередачей [3]. Зависимость скорости горения от определяющих параметров в потоке газа для кондуктивного режима описывается теорией фильтрационного горения (ТФГ) [3]. Согласно ТФГ прирост скорости горения в потоке газа прямо пропорционален удельному массовому потоку газа и его теплоемкости. В настоящей работе расчетным путем получен ответ на вопрос об области реализации конвективного режима горения и характере зависимости скорости горения в этом режиме от расхода газа для гранулированных смесей $Ti + xC$ с учетом экспериментальных результатов работы [2].

Скорость конвективного режима горения (волны воспламенения) определяется по формуле:

$$U = d/t \quad (1)$$

где d – размер гранулы ($d = 1$ мм), t – время воспламенения гранулы. Время воспламенения гранулы фильтрующимся газом t , можно определить из выражений для нагрева полубесконечного тела при граничных условиях третьего рода [4]:

$$\frac{T_{ig} - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \varphi(\omega),$$

где T_{ig} – температура поверхности гранулы в момент воспламенения, T_0 – начальная температура гранулированной смеси, T_g – температура горения смеси, дополнительная функция ошибок $\varphi(\omega) = \exp(\omega^2) \cdot (1 - \operatorname{erf}(\omega))$, аргумент которой:

$$\omega(T_g, T_0, T_{ig}) = \alpha^*(Q) \cdot \frac{\sqrt{a \cdot t}}{\lambda}.$$

Здесь $\alpha^*(Q)$ – коэффициент межфазового теплообмена, Q – объемный расход газа, λ – коэффициент теплопроводности, a – коэффициент температуропроводности гранулы. Учитывая (1), скорость волны воспламенения u выражается следующим образом:

$$u(Q) = [\alpha^*(Q)/\omega \cdot \lambda]^2 \cdot \frac{a}{\alpha^*}. \quad (2)$$

Температура поверхности гранулы в момент воспламенения T_{ig} равна температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане (1155 K) при горении в потоке азота и температуре плавления титана (1933 K) при горении в потоке аргона. Таким образом, для вычисления зависимости скорости горения от расхода газа необходимо знать зависимость коэффициента теплообмена гранул с газом $\alpha^*(Q)$. Для пористого вещества известно выражение зависимости коэффициента теплообмена от величины газового потока α [5]:

$$\alpha(Q) = \rho_g \cdot Q \cdot c_g \cdot Pr^{2/3} \cdot (1 - \varepsilon)^{-1} \cdot \Psi(\varepsilon)/4, \quad (3)$$

где $\Psi(\varepsilon) = 0.508 - 0.56 \cdot (1 - \varepsilon)$ при $\varepsilon < 0.4$, $\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164 \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3}$ при $\varepsilon > 0.4$. Здесь Pr – число Прандтля (принималось равным 0,8 для азота и 0,6 для аргона), $0 < \varepsilon < 1$ – открытая пористость конденсированной среды (в оценках принималось $\varepsilon = 0.5$), ρ_g – плотность газа, c_g – теплоемкость газа.

Сравним рассчитанное по формуле (3) значение α (800 л/ч) = 262 Вт/(м²·К), и значение $\alpha^*(800 \text{ л/ч}) = 2711 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$, вычисленное в [2] на основании экспериментальных данных для гранулированной смеси Ti + C в потоке азота. Последнее примерно в 10.4 раза больше значения α , рассчитанного по формуле (3). Считая, что формулы (3) правильно отражают зависимость коэффициента теплообмена от расхода газа с точностью до множителя $\alpha^*/\alpha \approx 10.4$, значения эффективных коэффициентов теплообмена для других расходов газа $\alpha^*(Q) = 10.4 \cdot \alpha(Q)$. Экспериментально конвективный режим наблюдался в азоте, но можно оценить скорость конвективного горения и в аргоне. Поскольку выражение (3) не содержит теплофизических характеристик смесей, результаты расчета эффективных коэффициентов теплообмена смеси Ti + C с азотом и аргоном при тех же расходах газа

применимы для смесей $T_i + 0.5C$ и $T_i + 0.75C$ [2]. Результаты расчета скоростей представляют собой квадратичную зависимость от Q , которая является следствием квадратичной зависимости скорости горения от коэффициента теплообмена α^* . Расчетные зависимости скоростей горения u от величины потока азота этих смесей в конвективном режиме показаны на рисунке 1 (кривые 1, 3, 5). Для этих же смесей на рисунке показаны скорости горения u_f , рассчитанные по теории фильтрационного горения [3] (кондуктивный режим горения, прямые 2, 4, 6), в которых точки при $Q = 0$ соответствуют экспериментальным из работы [2].

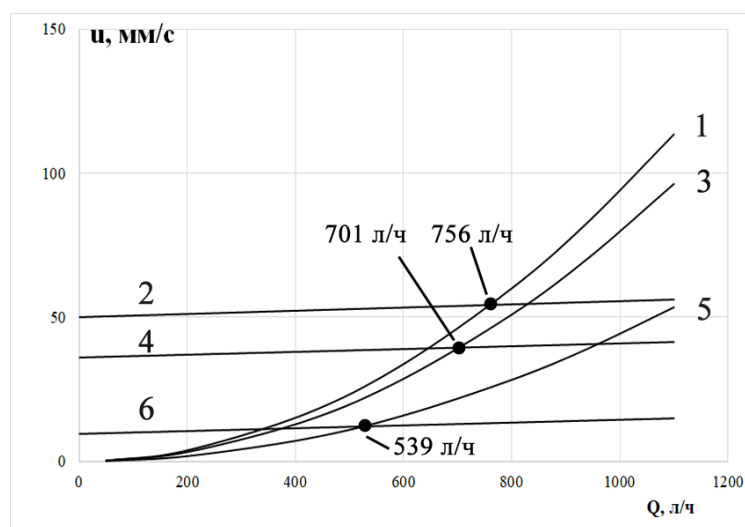


Рис. 1. Кривые 1,2,3 - зависимости скорости горения u от величины потока азота в конвективном режиме при $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_{ig} = 1155 \text{ K}$ для значений T_g : 1 – 3300 K, 3 – 3100 K, 5 – 2600 K. Прямые 2, 4, 6 – скорости рассчитанные по теории фильтрационного горения для смесей $T_i + C$, $T_i + 0.75C$, $T_i + 0.5C$, соответственно

Из физических соображений ясно, что при горении смеси реализуется тот режим, который обеспечивает более высокую скорость распространения фронта. Поэтому, точки пересечения кривых 1 и 2 (для смеси $T_i + C$), 3 и 4 (для смеси $T_i + 0.75C$), 5 и 6 (для смеси $T_i + 0.5C$) на рисунке 1 определяют расчетную границу перехода от кондуктивного к конвективному режиму горения в спутном потоке азота.

Расчеты показали, что в потоке аргона реализация конвективного режима при расходах, соответствующих условиям эксперимента [2], невозможна. При анализе влияния температуры воспламенения T_{ig} смеси показано, что чем выше температура воспламенения гранулы, тем при больших значениях потока газа реализуется конвективный режим горения.

Для горения гранулированной смеси $T_i + 0.5C$ в азоте выполнена экспериментальная проверка предложенного метода определения границы перехода между кондуктивным и конвективным режимом [6]. Экспериментальное значение

границы режима оценивалось по координатам точки пересечения прямых, соответствующих линейной экстраполяции левой и правой ветви экспериментальной кривой. Оказалось, что предложенный метод расчета приводит к полному качественному совпадению теоретической и экспериментальной зависимостей скорости горения от расхода азота и хорошему количественному совпадению расходов газа на границе режимов.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для объяснения и прогнозирования скачкообразного возникновения быстрых верховых лесных пожаров при изменении скорости ветра. Действительно, переход в быстрый конвективный режим горения реализуется при больших потоках газа (большая скорость ветра) и низких температурах воспламенения, характерных для лесов в период засухи.

Литература

- [1] B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, *Explosion and Shock Waves*, 49(5), (2013) 555–562.
- [2] B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(5), (2017) 798–807.
- [3] А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, С.В. Постников, *ДАН*, 343(3), (1995) 340–342.
- [4] А.В. Лыков, *Теория теплопроводности*. М: Высшая школа, 1967. 600 с.
- [5] L.K. Gusachenko, V.E. Zarko, A.D. Rychkov, N.Yu. Shokina, *Filtration combustion of an energetic material in a co-current flow of its combustion products: Critical combustion conditions*, *Combust. Explos. Shock Waves*, 39(6), (2003) 694–700.
- [6] Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, *Кондуктивный и конвективный режимы горения гранулированной смеси Ti+0,5C в спутном потоке азота*, Труды ежегодной научной конференции ИСМАН, 2018, М.: Торус Пресс.

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

А.Ю. Малахов¹, И.В. Сайков¹, И.В. Денисов¹, Б.А. Романцев², Ю.В. Гамин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

*Sir.malahov2009@yandex.ru

Конструкционные материалы, находясь в различных условиях эксплуатации, подвергаются коррозионным разрушениям, в результате которых сокращается срок их службы [1-2]. Для повышения прочностных, антикоррозионных и других эксплуатационных свойств конструкционных материалов применяют плакирование, т.е. нанесение различными технологическими способами слоя с особыми свойствами на рабочую поверхность изделия. Основной слой обеспечивает требуемую прочность, стойкость при ударных нагрузках конструкции в целом. Плакирующий слой защищает детали от быстрого выхода из строя вследствие разрушения материала под воздействием агрессивных сред [3-4]. Биметаллические трубы и прутки с этой точки зрения позволяют повышать срок эксплуатации оборудования за счет повышения коррозионной стойкости рабочего слоя. Производство биметаллических и монометаллических труб различается лишь тем, что параметры технологических процессов должны обеспечить, кроме обычных качественных показателей, сохранение свойств каждого металла и прочное их сцепление. Важнейшими условиями производства таких труб является качественное изготовление заготовки и оптимальный выбор способа обработки, температурно-скоростных параметров, степени деформации, технологических смазок и калибровки технологического инструмента [5]. Производство горячекатаных бесшовных труб включает следующие основные технологические операции: нагрев заготовки, получение полый гильзы, подогрев гильзы (при необходимости), получение трубы промежуточных размеров (раскатка гильзы в трубу), подогрев трубы (при необходимости), окончательную формовку трубы по диаметру и толщине стенки [6]. В качестве заготовок для горячей прокатки используют двухслойные цилиндрические сплошные или полые заготовки, полученные

различными технологическими способами: наплавкой, центробежным литьем, прессованием, сваркой взрывом и т.п.

Сварка взрывом, в отличие от многих других способов изготовления биметаллических труб и стержней, позволяет получать как готовые, так и передельные заготовки практически с любым сочетанием слоев и размеров при минимальных затратах электроэнергии. При этом в процессе отработки технологии получения двухслойных изделий цилиндрической формы методом импульсного нагружения зарядом взрывчатого вещества необходимо решать проблемы, связанные с сохранением целостности собранных деталей в процессе взрывного плакирования, достижением минимального уровня деформаций, а также обеспечением качественного и равнопрочного соединения свариваемых элементов на расстоянии более 10 диаметров трубы.

Очевидным преимуществом плакирования сплошной цилиндрической заготовки перед плакированием полой заготовки является отсутствие необходимости в специальных мерах по предотвращению нежелательной деформации плакируемого компонента [7].

В настоящей работе была разработана и апробирована методика получения двухслойных стержней и труб с наружным коррозионностойким слоем. Основные этапы получения включали в себя сварку взрывом и горячую прокатку/прошивку.

В качестве исходных материалов использовались трубы из коррозионностойкой стали 08X18H10T и стержни из конструкционной стали 20, геометрические размеры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические размеры исходных заготовок

Материал	Наружный диаметр, мм	Толщина стенки	Длина, мм
Труба 08X18H10T	34	5	800
Труба 08X18H10T	28	2	1500
Стержень сталь 20	20	-	800 ; 1500

Для получения биметаллического стержня использовались две схемы сборки (рисунки 1а и 1б). Согласно схемам, внутрь трубы 3 из коррозионностойкой стали 08X18H10T устанавливается стержень 7 из стали 20. Для обеспечения требуемого зазора между заготовками и во избежание попадания в него продуктов детонации

взрывчатого вещества использовались специальные крышки 1 и 4. Собранные таким образом схемы помещались на песчаную основу.

В схеме с использованием гелия (рисунок 1б) в трубе устанавливались штуцера 6 для заполнения сварочного зазора инертным газом.

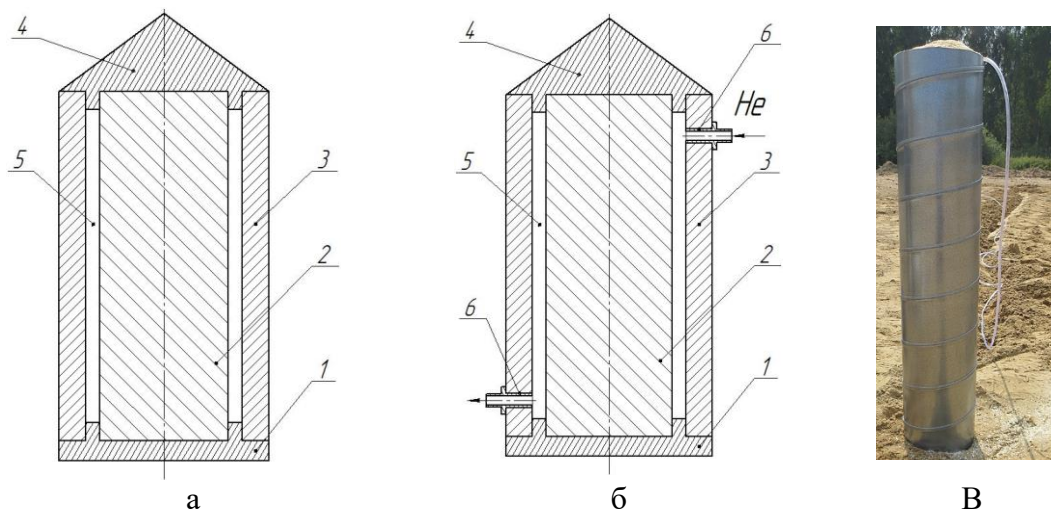


Рис. 1. Схемы сборок исходных элементов под сварку взрывом: а – схема с использованием воздуха; б – схема с использованием гелия; в – сборка на полигоне

Прошивка выполнялась на двухвалковом прошивном стане винтовой прокатки МИСиС-130Д с бочковидными биконическими валками (рисунок 2). Угол подачи – 15 градусов. В качестве направляющего инструмента использовались линейки из бидулоидного чугуна. Прошивка осуществлялась на оправке диаметром 19,5 мм с конической формой рабочей части.

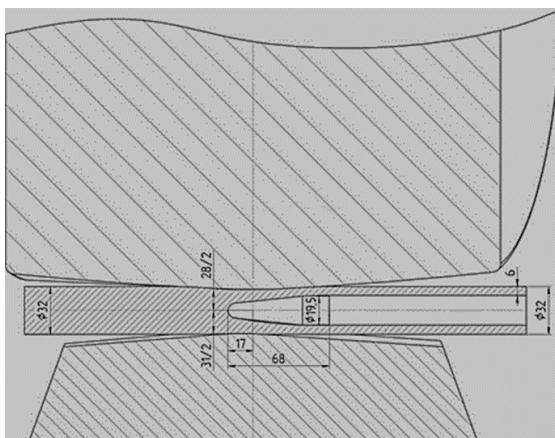


Рис. 2. Схема очага деформации прошивного стана

Исходные заготовки нагревались в камерной печи электросопротивления. Температура нагрева исходных заготовок перед прокаткой – 1160÷1180 °С.

Прокатка осуществлялась на трехвалковом министане радиально-сдвиговой прокатки 14–40 по маршруту 24 → 22 → 19 → 16 → 12 мм. Угол подачи рабочих валков 18 градусов. После каждого прохода на ленточной пиле с одного торца был отрезан темплет. Перед следующим проходом прутки подогревались в печи до температуры прокатки.

После прошивки и прокатки были получены гильзы наружным диаметром 32 мм с толщиной стенки 6 мм и стержни (рисунок 3).



Рис. 3. Полученные биметаллические образцы после горячей деформации: а – внешний вид образцов; б – образец после испытания на сплющивание

Таким образом, сваркой взрывом были получены двухслойные стержни с сочетанием слоев сталь 20+08X18H10T по схемам с использованием гелия и воздуха в качестве атмосфер сварочного зазора. Ультразвуковой контроль сплошности соединения и визуально-измерительный контроль поверхности показали, что используемые режимы сварки взрывом обеспечили практически 100% сплошность слоев. Полученные сваркой взрывом двухслойные стержни подвергались горячей деформации, в результате которой были получены биметаллические трубы и стержни. Механические испытания на сплющивание показали хорошую прочность сцепления слоев при отсутствии трещин на границе соединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-08-01248_a.

Литература

- [1] В.В. Батраков, Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты: справочное издание: в двух книгах. Кн.1. Газы и фреоны, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова, В.В. Соболев – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000, с. 344.

- [2] Н.А. Азаренков, Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов: учеб. Пособие, Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев, Харьков: ХНУ, 2007, с. 287.
- [3] И.Г. Родионова, Коррозионностойкие биметаллы с прочным сцеплением слоев для нефтехимической промышленности и других отраслей, И.Г. Родионова и др. – М.: ЗАО Metallurgizdat, 2011, с. 292.
- [4] Л.Д. Сиротенко, Применение биметаллических материалов в машиностроении. В кн.: Л.Д. Сиротенко, Е.С. Шлыков, Т.Р. Абляз, Современные проблемы науки и образования, 2, (2015) 163-170.
- [5] Чепурко, М.И. Производство биметаллических труб и прутков, М.И. Чепурко, В.Я. Остренко, А.А. Когадеев. М.: Metallургия, 1986, с. 240.
- [6] Ю.Ф. Шевакин и др., Определение характеристик надежности и технического состояния оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001, с. 239.
- [7] Крупин, А.В., Деформация металлов взрывом, А.В. Крупин и др. – М.: Metallургия, 1975, с.416.

СВС–МЕТАЛЛУРГИЯ БОРИДОВ ХРОМА И ТИТАНА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ

П.А. Милосердов*, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.Ю. Хоменко, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

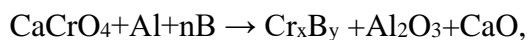
yu_group@ism.ac.ru

Бориды титана и хрома применяются для изготовления жаропрочных, огнеупорных и износостойких сплавов и в качестве основы для режущих высокотемпературных материалов, в керметах для ядерной техники, для изготовления чехлов термопар погружения и т.д. Порошок бориды хрома применяют в составе различных жаропрочных сплавов типа боролитов при значительных нагрузках и высоких температурах, а также для создания износостойких наплавочных сплавов (БХ-2, КБХ). Бориды титана и хрома обладают неограниченной взаимной растворимостью. Система Ti-Cr-B имеет твердость выше индивидуальных соединений и, с недавних пор, интенсивно исследуется как перспективный материал для ядерной энергетики. Для создания данных материалов и их промышленного производства наиболее широко используют методы плавления и высокотемпературной консолидации (спекание и горячее прессование) из смесей металлического порошка и чистых порошков бора или сажи в вакууме при температурах 1800–2200 °С. Керамика на основе боридов хрома, особенно CrB₂, обладает уникальными свойствами: высокая твердость (20–22 ГПа), высокая температура плавления (2200 °С), хороший модуль упругости (211 ГПа), хорошая стойкость к окислению, высокая теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, высокая износостойкость и химическая инертность [1, 2]. Эти отличные свойства позволяют использовать борид хрома в качестве материала для высокотемпературных конструкционных изделий и твердых покрытий на режущих инструментах [3].

Бориды титана и хрома также получают методом СВС-металлургии из смесей на основе оксидов хрома (CrO₃), титана (TiO₂), бора (B₂O₃) и алюминия. От CrO₃ было решено отказаться вследствие его токсичности [4] и термической нестабильности. В

данной работе представлены результаты исследований систем на основе хромата кальция CaCrO_4 , частично опубликованные в работе [5].

Для получения боридов хрома использовали схему:



где количество бора (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 .

Термодинамические расчеты по программе THERMO показали, что в смеси с увеличением доли бора температура горения при $P=5$ МПа снижается от 3394 К до 2588 К (рисунок 1а).

Результаты экспериментов в бомбе постоянного давления $V=3,5$ литра при начальном давлении 50 атм. показали (рисунок 1б), что с увеличением доли бора в исходной смеси скорость горения (U) и величина диспергирования (η_2) снижаются. Выход целевого продукта (η_1) растет до 26% при $n = 4,9$, затем снижается до 18% при $n=9,3$.

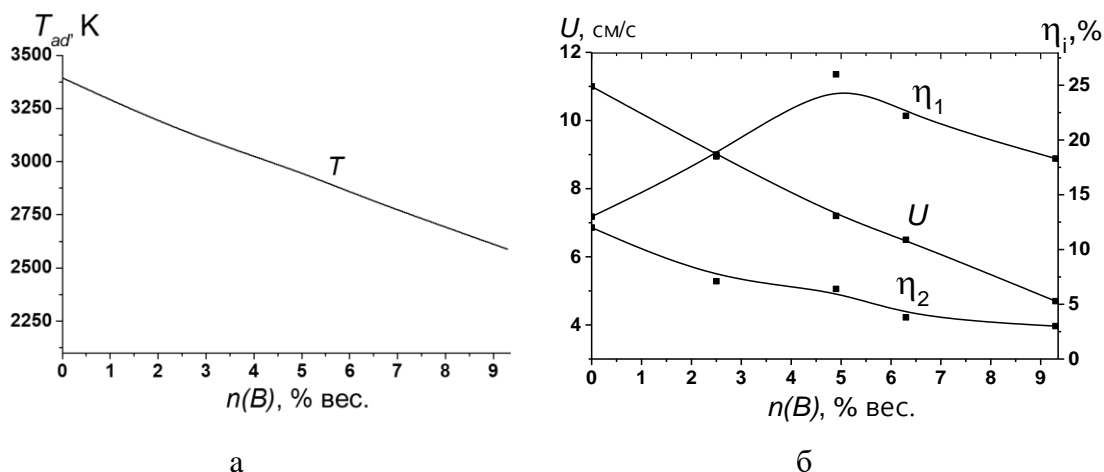


Рис. 1. Влияние содержания бора в исходной смеси на: а) адиабатическую температуру горения (T); б) на скорость горения (U), выход целевого продукта (η_1) и величину диспергирования (η_2)

Фазовый состав продукта представлен на рисунке 2. Основу металлических продуктов составляют различные бориды, алюминид хрома и свободный алюминий.

Для получения титанохромового борида был проведен термодинамический анализ смесей на основе двух схем химического превращения:



Согласно термодинамическим расчетам продуктами химического превращения смеси являются «металлический» (Cr-B-Ti-Al) и оксидный ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$) расплавы. С ростом α , где $\alpha = [\text{M}_2/(\text{M}_1+\text{M}_2)] \cdot 100 \%$, M_1 – масса смеси 1, а M_2 – масса смеси 2,

содержание «металлической» фазы продуктов горения (а) растет, температура горения плавно снижается от 2656 К до 2590 К при $\alpha = 80\%$, затем идет резкое падение до 2450 К (рисунок 3).

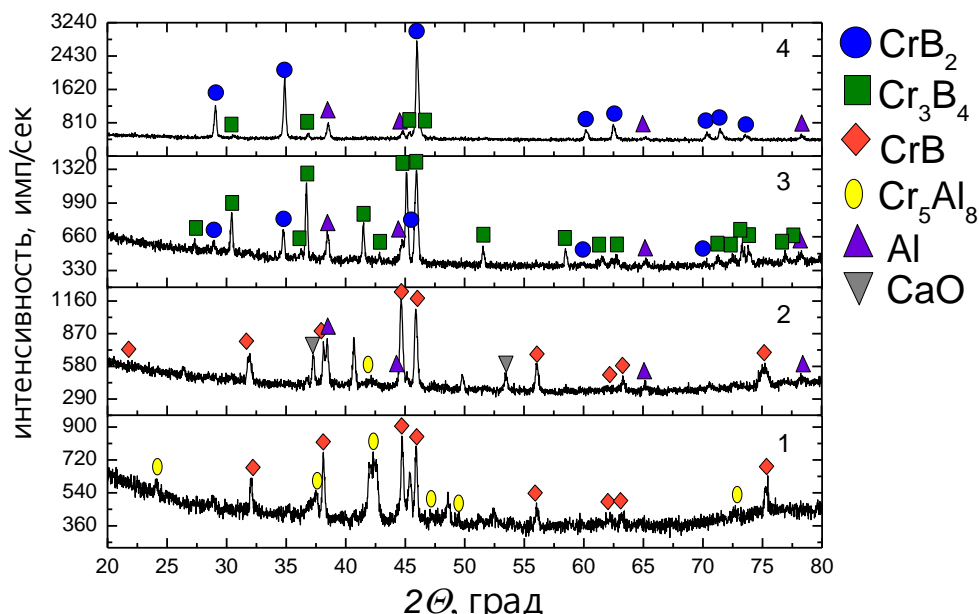


Рисунок 2. Влияние содержания В в исходной смеси (n) на фазовый состав металлического продукта.

1 – n=2,5% вес.; 2 – n=4,9% вес.; 3 – n= 6,4% вес.; 4 – n= 9,3% вес.

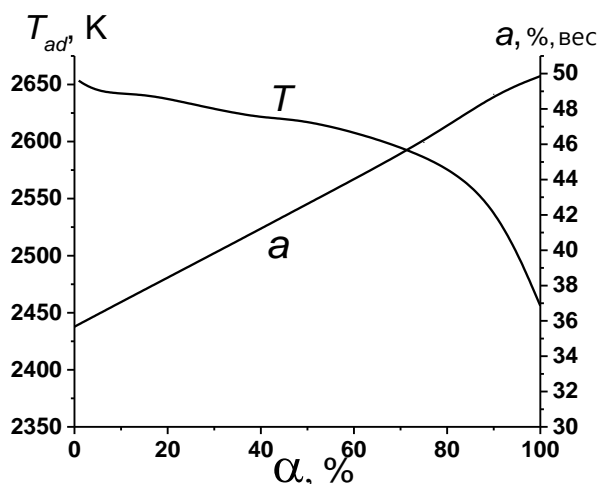


Рис. 3. Результаты термодинамического анализа системы CaCrO₄ +TiO₂+Al+B

Эксперименты показали (рисунок 4), что вследствие низкой расчетной температуры горения, смеси способны к горению в интервале α 0–20%. С увеличением α скорость горения снижается от 11 мм/с до 7мм/с, прирост давления в реакторе ΔP также снижается от 13,5 атм до 8 атм. Выход целевого продукта с увеличением α

снижается и предел фазоразделения наступает при $\alpha = 15\%$. Величина диспергирования также уменьшается.

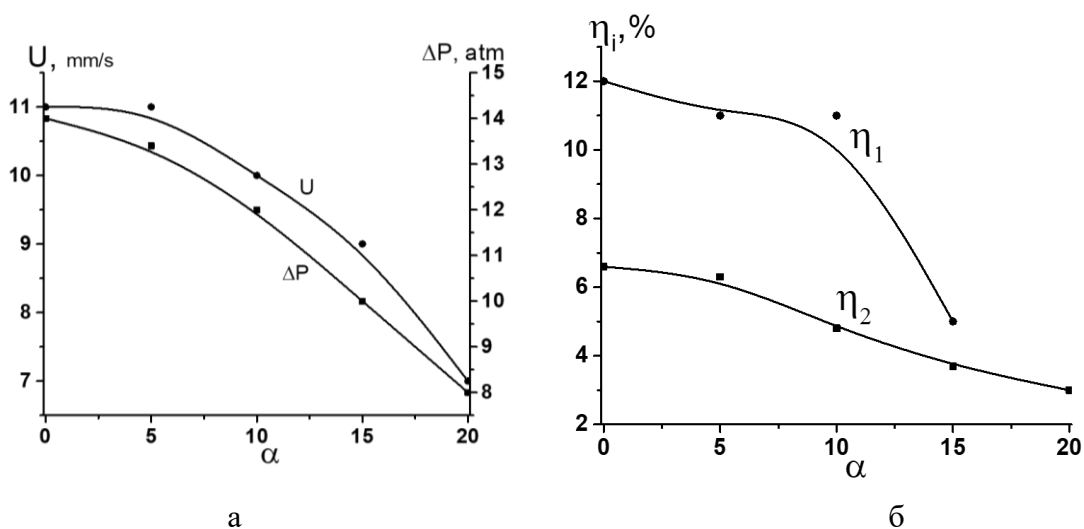


Рис. 4. Влияние α на скорость горения U и прирост давления ΔP в реакторе (а), на выход целевого продукта η_1 и разброс продуктов горения η_2 (б). $\alpha = M2/(M1+M2) \times 100\%$, где $M1$ – масса смеси по схеме 1, $M2$ – масса смеси по схеме 2

Для расширения предела фазоразделения был проведен эксперимент на смеси при $\alpha = 20$, в которую вводили 20% высокоэкзотермической добавки CaO_2+Al . В результате эксперимента удалось добиться фазоразделения, но боридный слиток в виде капель диаметром от 1 до 5 мм был распределен в оксидном слитке и плохо отделялся от него.

Рентгенографический анализ (рисунок 5) показал, что продукт получился многофазным. Основной фазой является титанохромовый борид $Cr_{0.5}Ti_{0.5}B_2$, также в образце присутствуют бориды хрома CrB_2 и Cr_3B_4 , алюминиды титана, карбид молибдена и фаза $Cr_{0.85}Al_{0.15}B_2$.

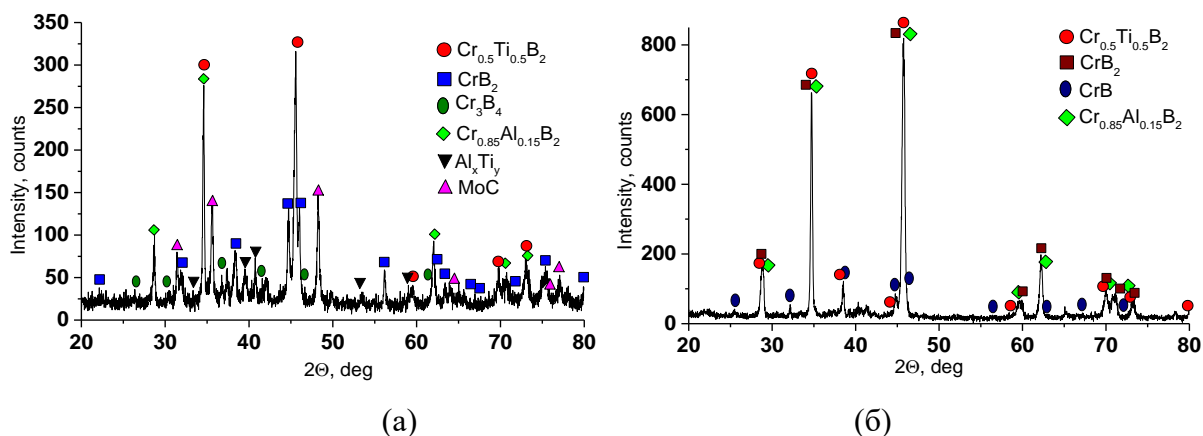
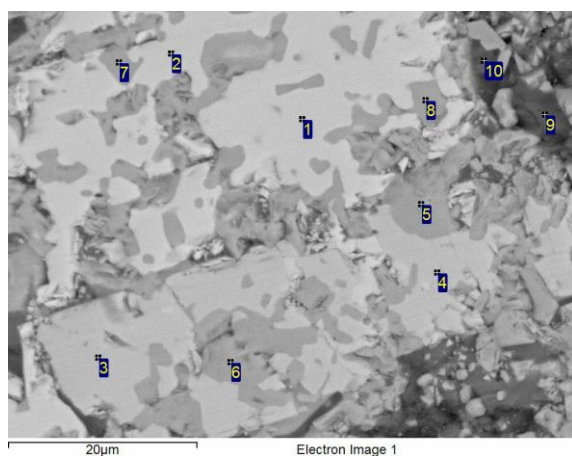


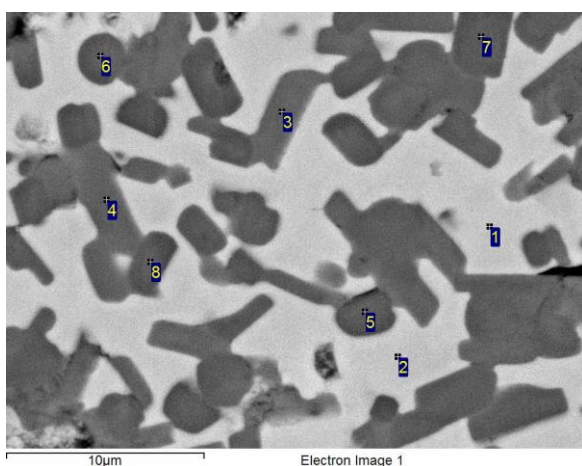
Рис. 5. Рентгенограмма образца системы $CaCrO_4 + TiO_2 + Al + B$ при $\alpha = 10\%$ (а) и $\alpha = 20\%$ (б)

Микроструктурный анализ образцов, полученных при $\alpha = 10$ и 20% , приведен на рисунках 6 и 7.



№	B	O	Al	Ti	Cr	Mo
1	31,4		1,2	1,1	57,6	8,7
2	30,6		1,2	1,1	58,7	8,4
3	36,3		1,1	2,4	49,7	10,5
4	38,2		1,8	2,3	47,5	10,2
5	41,5		0,7	26,3	20,3	11,2
6	38,6		0,4	32,9	16,3	11,8
7	45,5		0,4	18,0	28,0	8,0
8	47,3		0,3	17,8	27,5	7,1
9		37,0	57,4	1,3	3,4	0,9
10		31,6	37,8	8,2	18,4	4,1

Рис. 6. Микроструктура образца $\alpha = 10\%$. Элементный состав в %, вес.



№	B	Al	Ti	Cr
1	23,6	1,0	2,9	72,5
2	22,1	0,9	3,5	73,5
3	39,1	0,4	27,8	32,7
4	40,6	0,5	24,5	34,4
5	37,5	0,6	39,2	22,7
6	38,8	0,4	32,7	28,2
7	39,9	0,3	35,9	24,0
8	39,2	0,7	34,3	25,8
Sum	32,8	0,9	18,6	47,8

Рис. 7. Микроструктура образца $\alpha = 20\%$. Элементный состав в %, вес.

На микроструктурах видно, что в обоих случаях CrV_2 является основной фазой (светлосерая основа), в которой равномерно распределен титанохромовый борид (темносерые включения) и присутствует оксидная фаза Al_2O_3 . На микроструктуре образца при $\alpha = 20\%$ видно, что включения титанохромового борида более равномерно распределены по образцу. Это дает более высокую температуру синтеза и более долгое время жизни расплава, в котором восстановленный титан реагирует с боридом хрома.

Выводы

1. Из результатов экспериментов исследований следует, что замена CrO_3 в исходной смеси на малогигроскопичный стабильный CaCrO_4 позволяет сохранить

высокую энергетику исходной смеси и способность смеси к горению, а также получать тугоплавкие карбиды и бориды хрома в литом виде.

2. Изучены закономерности горения и автоволнового химического превращения высокоэнтальпийных составов $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$ и $\text{CaCrO}_4/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{B}$. Показано, что смеси способны гореть в широком диапазоне содержания В. При добавлении в смесь на получение CrB_2 смеси 2 предел фазоразделения наступает при $\alpha = 15\%$

3. Рентгенограмма продукта, полученного при $\alpha = 10\%$, показывает, что удалось получить титано-хромовый борид. Использование высокоэнтальпийной добавки CaO_2+Al для увеличения температуры горения позволило расширить пределы фазоразделения и получить композиционный материал в системе Cr-Ti-B.

Литература

- [1] L.R. Jordan, A.J. Betts, K.L. Dahm, P.A. Dearnley, G.A. Wright, Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel, *Corrosion Science*, 47(5), (2005) 1085–1096.
- [2] K. Iizumi, K. Kudaka, S. Odaka, Synthesis of chromium borides by solid-state reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 106(1237), (1998) 931–934.
- [3] K. Iizumi, K. Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki, Mechanochemical synthesis of chromium borides, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 107(1245), iss. 5, (1999), 491–493.
- [4] Salnikow, K. and Zhitkovich, A., «Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium», *Chem. Res. Toxicol.*, 21, (2008) 28–44.
- [5] П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, Т.И. Игнатьева, В.Н. Семёнова, А.С. Щукин. Закономерности горения и автоволнового химического превращения высокоэнтальпийного состава $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$, *Физика горения и взрыва*, 6, (2017), №6 53–57.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗОН КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В БИМЕТАЛЛЕ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Д.В. Ноняк, О.Л. Первухина*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* opervukhina@mail.ru

Настоящая работа посвящена вопросу влияния энергетических воздействий и термообработки на уровень напряженно-деформированного состояния во всем объеме биметалла неразрушающим методом магнитной памяти.

Данный метод основан на регистрации собственных магнитных полей рассеивания (СМПП), возникающих в зонах устойчивых полос скольжения в магнитном поле Земли [1]. Возникновение СМПП обусловлено формированием доменов и их ростом на скоплениях дислокаций высокой плотности в зонах концентрации напряжений. Отметим, что с искусственным намагничиванием в металлах такой источник информации, как собственное магнитное поле, получить невозможно. Только в малом внешнем магнитном поле, каким является поле Земли, когда энергия деформации на порядок превосходит энергию внешнего магнитного поля, такая информация формируется и может быть получена [2].

Существующие методики определения зон концентрации напряжений методом магнитной памяти металла направлены на контроль оборудования, конструкций и отдельных деталей, например, лопатка паровой турбины [2]. Как правило, данные узлы изготавливаются из материалов, которые содержат один слой металлов. Стоит отметить, что опубликованных данных об исследовании эволюции напряженно-деформированного состояния изделий, изготовленных из биметалла, методом магнитной памяти металла в настоящее время нет. В связи с этим главной задачей работы является разработка методики исследования напряженно-деформированного состояния биметалла, полученного сваркой взрывом, неразрушающим методом магнитной памяти и экспериментальное определение зон концентрации напряжений биметалла.

Сканирование поверхности проводили на исходных материалах после сварки взрывом и после термообработки. Основной слой биметалла – конструкционная сталь

марки 09Г2С, плакирующий слой биметалла – коррозионноустойчивая жаропрочная сталь марки 08Х13. Нагружение пластин проводили по параллельной схеме на опоре из песчаного грунта при $V_D = 2350$ м/с, $r = 1,2$. Сканирование объектов исследования осуществлялось с помощью измерительной системы ИКН-4М-16 со сканирующим устройством Тип 1. Обработка полученных магнитограмм осуществлялась в программном обеспечении MMMS 3.0. Сканирование биметалла 09Г2С+08Х13 габаритами $14(10+4) \times 250 \times 999$ мм проводили неразрушающим методом ММП со стороны основного и плакирующего слоя по тем же линиям сканирования.

Качественным критерием зон концентрации напряжений для метода магнитной памяти металлов служит наличие в исследуемой зоне линий, характеризующихся сменой знака нормальной составляющей магнитного поля рассеивания H_p . При этом линия $H_p=0$ соответствует линиям концентрации напряжений [3].

При исследовании магнитограмм выявлено, что в исходных материалах наблюдаются зоны с резким изменением значений градиента поля (dH/dx) по длине образцов (рисунки 1а, 1б). Эти области соответствуют зонам концентрации напряжений в исходном материале, которые расположены на начальных и конечных участках основного металла (рисунок 1а). Идентичная картина распределения нормальной составляющей поля H_p и значения градиента поля (dH/dx) по длине наблюдается и в плакирующем слое (рисунок 1б). Возникновение данных зон связано с пластическим деформированием этих зон при резке исходных материалов под требуемый размер для экспериментов на гильотине. Отметим, что критических изменений значений градиента поля (dH/dx) по остальному объему исходных материалов не наблюдается. Появление этих зон свидетельствует о том, что в процессе сварки взрывом возникает сложное напряженно-деформированное состояние, которое связано с деформациями изгиба, которые наблюдаются в начале процесса. Далее происходит изменение вида деформации на сдвиговую (линейную), т.е. возникают механизмы растяжения в средней части биметалла, которые приводят к лавинообразному процессу линейной деформации.

При исследовании магнитограмм биметалла был выявлен рост значений градиента поля (dH/dx) по длине, а также увеличение количества зон концентрации напряжений (рисунки 2а и 2б). Также стоит отметить, что со стороны основного слоя уровень градиента поля (dH/dx) по длине выше, чем со стороны плакирующего, это свидетельствует о том, что в процессе сварки основной слой претерпевает более интенсивную пластическую деформацию. Из представленных схем распределения зон

концентрации напряжений для биметалла 09Г2С+08Х13 можно наблюдать неравномерность распределения данных зон: в начале процесса сварки взрывом, в средней части биметалла и на конечном его участке.

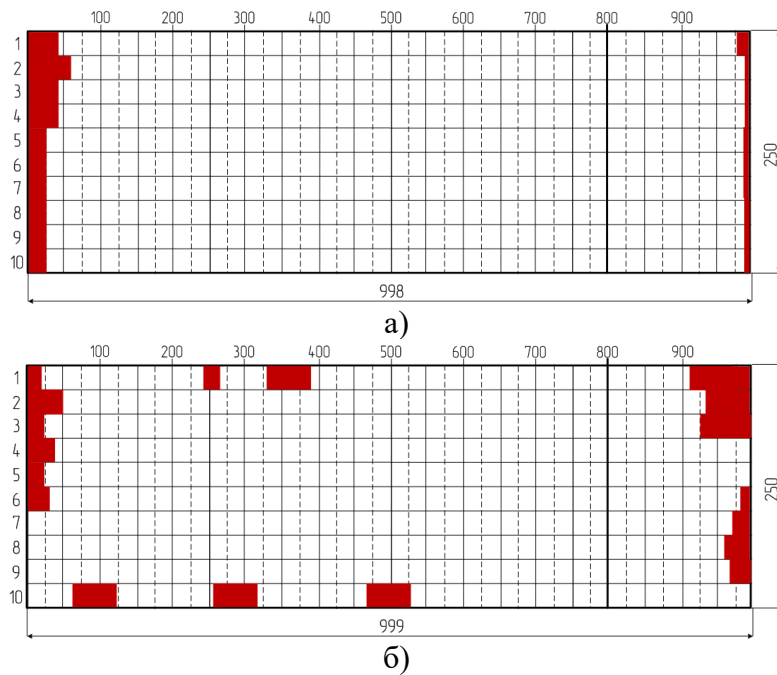


Рис. 1. Схема расположения зон концентрации напряжений до сварки взрывом исходных материалов, где а – плакирующий слой 08Х13; б – основной слой 09Г2С

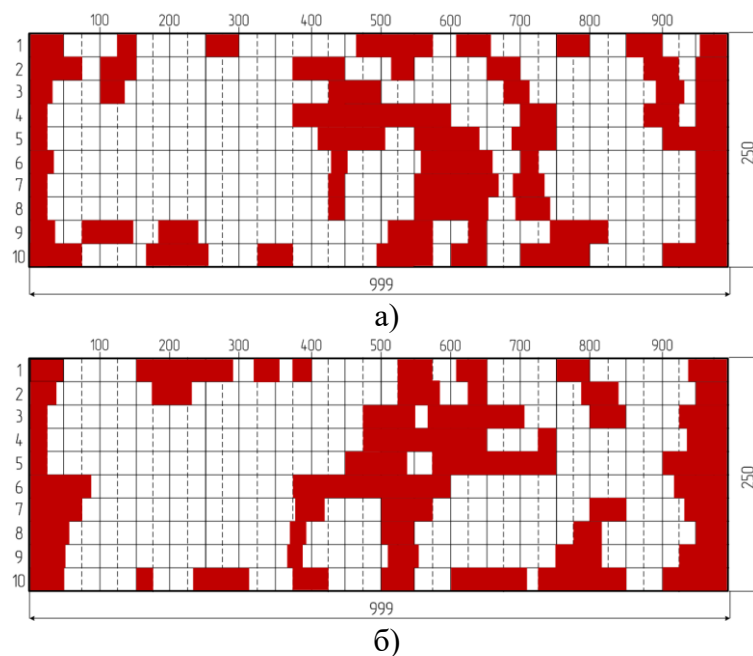


Рис. 2. Схема расположения зон концентрации напряжений биметалла, где а – расположение зон КН в плакирующем слое; б – расположение зон КН в основе

Таким образом, методика исследования эволюции напряженно-деформированного состояния до и после сварки взрывом материалов неразрушающим

методом магнитной памяти позволяет определить зоны концентрации напряжений в биметалле.

Выявлено, что после сварки взрывом уровень напряженно-деформированного состояния по всему объему биметалла увеличивается по сравнению с исходными материалами до сварки взрывом, и расположение зон с максимальными значениями напряжений определяется особенностями деформации в этих зонах.

Установлены три характерные зоны концентрации напряжений после сварки взрывом: первая – деформация изгиба в начале процесса сварки взрывом; вторая – начало процесса линейной деформации; третья – лавинообразный процесс линейной деформации на конечном участке биметалла.

Указанная методика применялась для определения оптимальной температуры термообработки биметалла при снятии остаточных напряжений для пары сталь+титан. Специфика процесса сварки взрывом определяет некоторые особенности распределения остаточных напряжений при термической обработке: с одной стороны, снимаются сварочные напряжения, с другой стороны, возникает новое поле остаточных напряжений, вызванное различием коэффициентов линейного расширения: в стали – растяжения, в титане – сжатия. Экспериментально методом магнитной памяти металла показано, что при нагреве до $460 \pm 20^\circ\text{C}$ и охлаждении с печью до 200°C уровень напряженно-деформированного состояния снижается в 3–4 раза и уменьшается протяжённость зон концентрации напряжений на 20–30% по сравнению с уровнем до термической обработки.

Литература

- [1] А.А. Дубов, Исследование свойств металла с использованием метода магнитной памяти, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 9, (1997).
- [2] В.Т. Власов, А.А. Дубов, *Физическая теория процесса деформация-разрушение*. Ч. 1. Физические критерии предельных состояний металла, М.: ЗАО «Тиссо», 2007, с. 517.
- [3] В.Т. Власов, А.А. Дубов. *Физические основы метода магнитной памяти металла*. М.: ЗАО «ТИССО», 2004, с. 424.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ НА НОСИТЕЛЕ $TiB_2-Al_2O_3$ С КОБАЛЬТОВОЙ АКТИВНОЙ ФАЗОЙ

Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, В.А. Щербаков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*help@ism.ac.ru

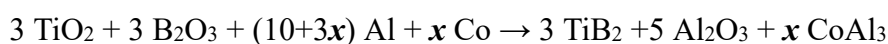
В настоящее время большинство применяемых в промышленности катализаторов представляют собой сложные системы, состоящие из носителя, обеспечивающего в основном физико-механические свойства катализатора, и нанесенной каталитически активной фазы (АФ). Производство таких катализаторов является многостадийным и сложным процессом. Задача поиска более простых методов получения высокоактивных каталитических блоков является актуальной.

В данной работе предложен метод получения пористых блоков на основе матрицы $TiB_2-Al_2O_3$ с распределенным в ней интерметаллидным прекурсором АФ в ходе одностадийного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и катализаторы на их основе. Формирование АФ через интерметаллидный прекурсор было основано на результатах наших предыдущих работ [1-2]. Основная идея заключалась в том, что в силу высоких физико-механических свойств носителя, в том числе температуры плавления, после высокотемпературного процесса уже сформировавшийся и затвердевший пористый блок пропитывался еще жидким интерметаллидом, что и нашло свое подтверждение в данной работе.

Процесс получения боридов титана методом СВС известен давно и хорошо изучен. При добавлении в исходную шихту кобальта и алюминия легко получить пористый композитный боридно – оксидный носитель с распределенным в нем интерметаллидом.

Интерметаллидный прекурсор активной фазы по данной схеме получается элементным синтезом.

Синтез пористых керамических блоков проводился по следующей реакции:



Предложенный способ включает следующие стадии. Порошки исходных реагентов смешивали и прессовали в таблетки диаметром 12 мм и массой 3 г. Начальную относительную плотность варьировали в интервале 60–70%. Реакцию синтеза инициировали на воздухе с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали. Зона реакции распространялась по образцу во фронтальном режиме за счет сильно экзотермического взаимодействия исходных реагентов. Остывший СВС-продукт представляет собой практически готовый каталитический блок с радиальными хорошо проницаемыми каналами диаметром порядка 1 мм, с пористой внутренней поверхностью, покрытой алюминидом Со. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава керамического блока с распределенной интерметаллидной фазой показал, что в образце формируются следующие фазы: TiB_2 , TiO_2 , $TiCo$, Al_2O_3 куб, Al_2O_3 ромб, $CoAl$. Более интенсивны пики TiB_2 и Al_2O_3 , так как именно эти соединения являются основной матрицей каталитического блока. В процессе синтеза часть кобальта уходит в нецелевую фазу $TiCo$, однако это не оказывает значительного влияния на активность получаемого катализатора. Микрофотография участка блока с выходящей на поверхность порой, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), приводится на рисунке 1.

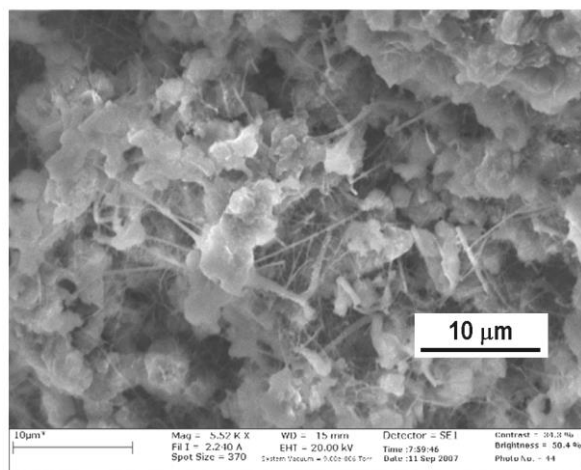


Рис. 1. Морфология поверхности керамического блока после синтеза

Структура блока представляет собой разупорядоченный высокопористый спек с выросшими на поверхности поры волосками субмикронного диаметра (рисунок 1). Вероятно, это вискеры Al_2O_3 , образовавшиеся в результате окисления паров алюминия в газовой фазе.

Этот блок в дальнейшем подвергали щелочному травлению и стабилизации раствором H_2O_2 для формирования на его поверхности оксо-металлической активной

фазы на основе кобальта. После выщелачивания из исходного блока практически полностью удаляется алюминий, входящий в состав фазы CoAl . Об этом свидетельствует потеря веса при выщелачивании, а так же результаты РФА (рисунок 2). Образец содержит значительное количество рентгеноаморфной фазы, что говорит о высокодефектной структуре и наличии мелкодисперсных частиц. Основные фазы, присутствующие в катализаторе, соответствуют фазам исходного блока: TiB_2 , TiCo , $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{куб}}$, $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ромб}}$. Фазу металлического кобальта не удастся идентифицировать, так как его количество не велико, а размер зерен мал.

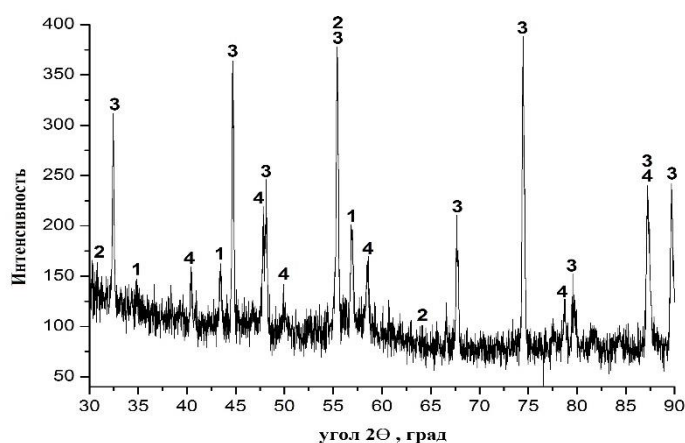


Рис. 2. Спектр РФА готового катализатора. 1 – TiB_2 , 2 – TiCo , 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ромб}}$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{куб}}$

Поверхность катализатора имеет сложную морфологию с двухуровневой структурой, наблюдаемую на рисунке 3.

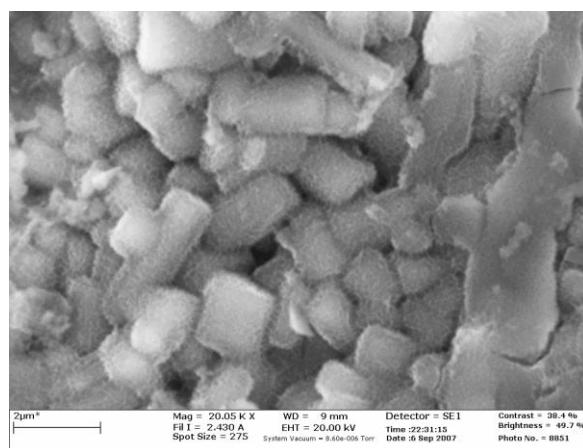


Рис. 3. Микроструктура поверхности (СЭМ) готового катализатора

Основными элементами высшего уровня являются прямоугольные гранулы со сглаженными краями. Низший уровень представлен покрывающими эти гранулы наноразмерными волосками или расположенными перпендикулярно поверхности пластинами, толщина которых порядка 40–50 нм. Тонкая структура АФ является

причиной значительного (до $8 \text{ м}^2/\text{г}$) повышения удельной поверхности катализатора, так как удельная поверхность самого носителя очень низкая (доли $\text{м}^2/\text{г}$).

Была исследована активность полученного катализатора в реакциях глубокого окисления CO и пропана. Активность в реакции окисления CO достаточно высока (рисунок 4). CO сгорает полностью уже при температуре 250°C . 100% конверсии пропана в исследованном диапазоне температур не достигается.

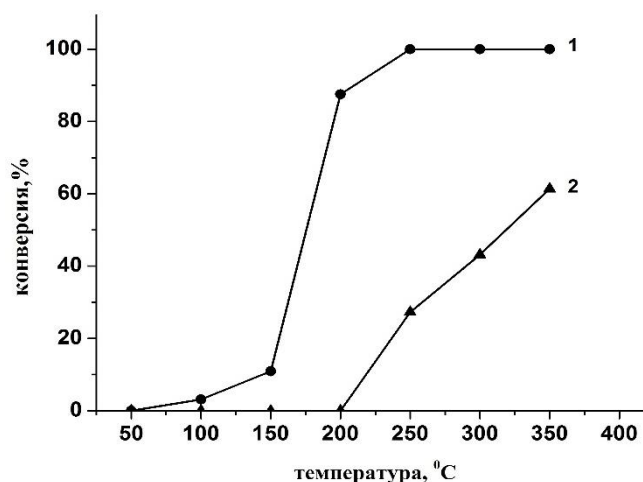


Рис. 4. Зависимости конверсии CO (1) и пропана (2) от температуры в процессе глубокого окисления. Объемная скорость газа 500 мл/мин .

Катализатор был также испытан в реакции гидрирования CO_2 . Основными продуктами процесса являются CO, метан и вода. Как следует из рисунка 5, выход метана проходит через максимум при температуре 300°C , после чего начинается рост выхода побочного продукта – CO. Конверсия CO_2 при 300°C составляет 72,7% при 100% селективности по метану.

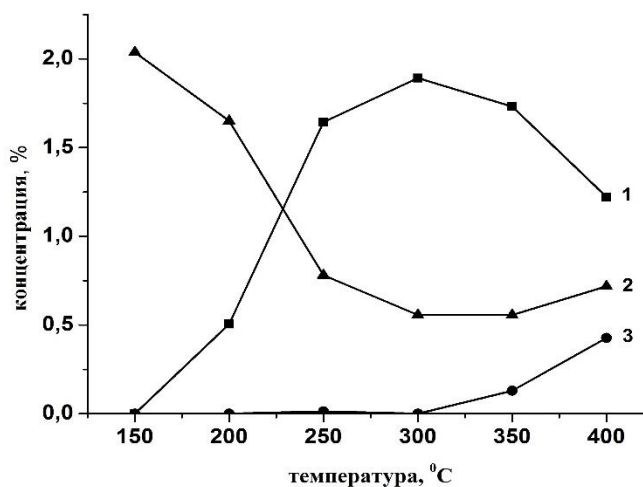


Рис. 5. Зависимости концентраций CO_2 , CO и метана от температуры в процессе гидрирования CO_2 . Объемная скорость газа 50 мл/мин . 1 – метан, 2 – CO_2 , 3 – CO

Полученные катализаторы имеют хорошо сформированную пористую структуру, высокую прочность, достаточно высокую удельную поверхность. Непосредственно после синтеза они представляют собой продукт, требующий минимальной доработки для дальнейшего использования.

Таким образом, одностадийный метод СВС является перспективным подходом для синтеза нанесенных высокоактивных катализаторов с активной фазой, распределенной в высокопористой керамической матрице с высокими физико-механическими характеристиками.

Литература

- [1] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид, ДАН, 419, (2008) 775–777.
- [2] V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid, Intern. Journal of SHS, 26, (2017) 124–128.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-AL

С.А. Рогачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

[*RogachevSA@gmail.com](mailto:RogachevSA@gmail.com)

Введение

Подход к исследованию процессов, происходящих в материалах на наноуровне, методом молекулярно-динамического моделирования все чаще применяется в различных областях. Однако работ, применяющих этот подход к исследованию процессов твердофазного горения, пока остается немного. Из них можно выделить работу [1], рассматривающую процесс спекания двух сферических частиц из никеля и алюминия. Также заслуживает внимания работа по распространению волны горения по многослойной реакционной нано пленке, состоящей из никеля и алюминия [2]. В данной работе мы применим молекулярно-динамический подход к процессу горения в системе Ti/Al [3].

Модельная система и результаты

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [4]. Потенциал взаимодействия для атомов титана и алюминия был взят из работы [5]. В моделировании существует несколько подходов к исследованию процесса горения в системе Ti–Al. Первый метод заключается в спекании сферических частиц титана и алюминия различного радиуса и при различной начальной температуре. Второй подход состоит в исследовании распространения волны горения по многослойной реакционной нано пленке, состоящей из чередующихся слоев титана и алюминия.

Рассмотрим сначала первый метод. Моделируемая система состояла из частицы титана радиусом 3 нм (количество атомов 6338) и частицы алюминия радиусом 2,95 нм (количество атомов 6530). В начальный момент времени частицы касаются друг друга (рисунок 1). Начальная температура системы равнялась 800 К. Изменение температуры системы во времени показано на рисунке 2. Температура плавления алюминия равна 933 К, но стоит учесть тот факт, что для небольших частиц температура плавления

будет на несколько сотен градусов меньше, чем температура плавления большого непрерывного бруска.

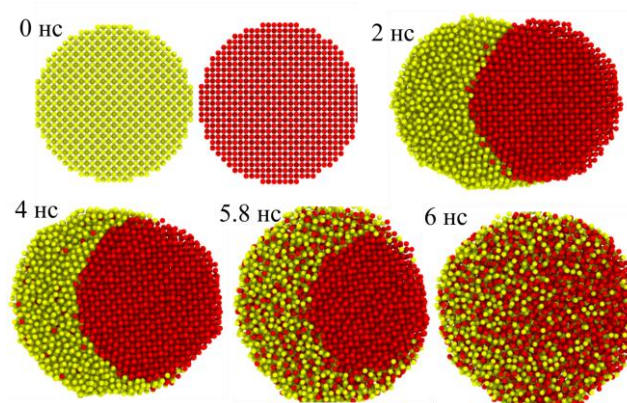


Рис. 1. Спекание частиц титана и алюминия. Системы показаны в срезе, проходящем через центры сфер. Желтые сферы – атомы алюминия, красные – атомы титана. Показано изменение структуры во времени

Поэтому, уже в начальный момент времени частица алюминия находится в около расплавленном состоянии. Крайние точки сфер находятся на расстоянии 0.2 нм друг от друга, этого расстояния хватает, чтобы атомы титана и алюминия вступили во взаимодействие на границе. Более пластичный алюминий начинает покрывать частицу титана по всей поверхности. Вплоть до 5 нс температура в образце растет в основном за счет образования продукта на поверхности частицы титана. Молекулярно-динамический расчет показал, что диффузия атомов титана в алюминии мала, вплоть до 1100 К. По достижению температуры в 1200 К частица титана сохраняет свою кристаллическую структуру, будучи практически полностью «обернутой» алюминиевым слоем, при этом выделение тепла идет за счет диффузии атомов титана с поверхности в жидкий алюминий. Это кардинальным образом меняет скорость процесса и наблюдается скачкообразный рост температуры во временном интервале от 5.7 нс до 6.1 нс. (рисунок 2). Температура частицы после синтеза составляет 1550 К. Таким образом, температура в образце выросла на 750 К.

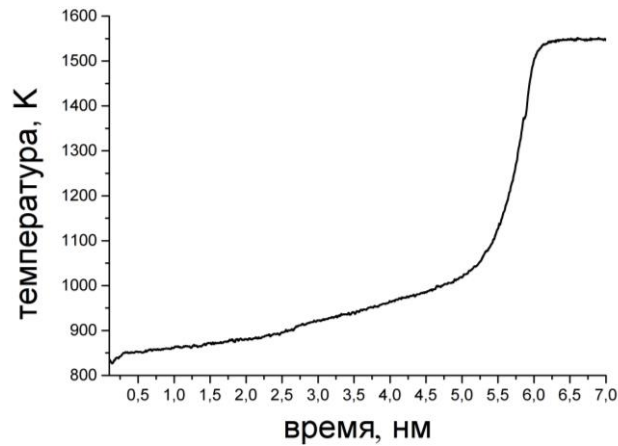


Рис. 2. Зависимость средней температуры системы от времени

Если начальная температура частиц окажется ниже некоторого порогового значения, то спекание частиц не произойдет вовсе. Это пороговое значение зависит от радиуса рассматриваемых частиц. Численный эксперимент показал, что для частиц радиусом 2 нм эта пороговая температура равна 650 К. А с ростом температуры увеличивается и скорость полного превращения исходных реагентов. При начальной температуре равной 700 К система полностью прореагирует за 0.9 нс; при 800 К – за 0.3 нс; при 900 К – за 0.18 нс; при 1000 К – за 0.12 нс.

Второй подход к моделированию заключался в создании многослойной системы, состоящей из слоев титана (количество атомов 52800) и алюминия (количество атомов 51660). Начальную структуру можно увидеть в правой половине рисунка (рисунок 3б). Размеры системы составляли 166 нм в длину, 81 нм в ширину и 1,3 нм в высоту. Вдоль осей y и z были взяты периодические граничные условия. Начальная температура равнялась 700 К. Зажигание осуществлялось путем повышения температуры в левой части образца, размером 25 нм по оси x , до температуры в 1500 К. На рисунке 3а изображен температурный профиль системы спустя 1,8 нс после зажигания. Алюминий в зоне прогрева находится в жидкой фазе, титан – в твердой (рисунок 3в). В зоне реакции диффузия атомов титана в алюминий существенно возрастает. Вполне применимым для такой системы оказывается приближение узкой зоны реакции. За фронтом горения из расплава начинает формироваться зернистая структура (рисунок 3в). Адиабатическая температура горения составила 1500 К.

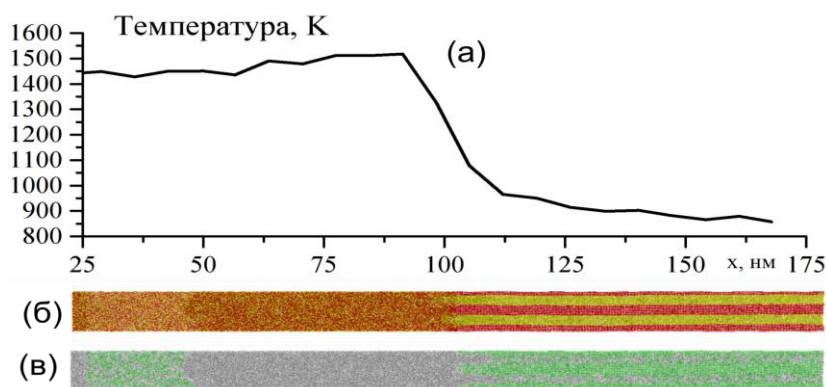


Рис. 3. Температурный профиль (а) и атомарный вид системы (б). Желтыми и красными сферами изображены атомы алюминия и титана, соответственно. На рисунке (в) зеленым цветом обозначены атомы, принадлежащие кристаллической решетке

Выводы

Молекулярно динамическое моделирование позволяет заглянуть в те размеры и систем, и в такие малые времена, которые пока слабо доступны для экспериментального исследования. Несмотря на то, что наночастицы часто обладают физическими свойствами, сильно отличающимися от свойств реальных сыпучих материалов, некоторые результаты все же можно сравнить с экспериментальными данными. Так, например, результаты моделирования горения в системе TiAl показывают, что для реакции достаточно одного расплавленного реагента, а второй может оставаться в кристаллической решетке. Также показано существование некоторой предельной температуры, после которой существенно возрастает диффузия атомов титана в расплавленный алюминий.

Литература

- [1] В. J. Henz, Т. Нawa, М. Zachariah, *Journal of applied physics*, 105, (2009) 124310.
- [2] V Turlo, O Politano, F Baras, *Journal of Alloys and Compounds*, 708, (2017) 989–998.
- [3] А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионова, *Физика горения и взрыва*, 40(2), (2004) 45–51.
- [4] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117, (1995) 1.
- [5] R.R. Zope, Y. Mishin, *Physical Review B*, 68(2), 24102.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАМЁН РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПРЕПЯТСТВИЯМИ КОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Н.М. Рубцов*, Г.И. Цветков, В.И. Черныш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* nmrubtss@mail.ru

Нештатные ситуации, связанные с воспламенениями, могут привести к потерям человеческих жизней и повреждениям производственных помещений. Одна из проблем взрывобезопасности состоит в том, чтобы устранить или минимизировать последствия случайных воспламенений и взрывов в перерабатывающих отраслях промышленности. Для достижения этой цели необходимо иметь достоверные экспериментальные данные при моделировании взрывов метана в объемах сложной геометрии [1]. Моделирование в малых объемах при сравнительно низких давлениях является весьма желательным для прогнозирования ожидаемых в большом масштабе эффектов и значительно менее затратно. При взрывах газа, имеющих место в перерабатывающих отраслях промышленности, форма препятствий и число и местоположение отверстий в них являются параметрами, которые определяют интенсивность таких взрывов. В литературе существует весьма ограниченная информация о роли этих параметров [2].

При моделировании процессов дозвукового турбулентного горения приближение малого числа Маха (акустическое приближение) для уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде является удовлетворительной основой для моделирования на качественном уровне. Пламя заранее перемешанной смеси распространяется сначала как ламинарный фронт, который возмущается при проникновении через препятствия и становится турбулентным, распространяющимся с более высокой скоростью [2].

Ранее было показано, что пламя разбавленной метано-кислородной смеси не проходит через конфузор с единственным отверстием в центре, при этом пламя свободно проникает через диффузор. При тех же самых условиях предел проникновения метано-кислородного пламени через диффузор много меньше, чем в случае конфузора, поэтому конфузор представляет собой наиболее эффективное

физическое устройство для подавления пламени [2]. Данные по особенностям проникновения пламени через коническое препятствие с центральным отверстием при наличии дополнительных отверстий на образующих конуса в литературе отсутствуют. Такие отверстия могут позволить сбросить давление, возникающее при приближении фронта пламени к стенке и продлить время эксплуатации конфузора как устройства, подавляющего пламя.

В данной работе установлены особенности распространения пламени через конус с центральным отверстием и отверстиями на образующих, ориентированный как конфузор и как диффузор. Осуществлено качественное численное моделирование наблюдаемых закономерностей на основе уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде в приближении малого числа Маха.

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными углекислым газом CO_2 и аргоном Ar при начальных давлениях 150–200 Торр и начальной температуре 298 К в горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе 70 см длиной и 14 см в диаметре [2]. Пластиковая воронка $d = 14$ см с центральным отверстием и двумя отверстиями (каждое – 17 мм в диаметре) на образующих конуса (углы раскрытия конусов составляли 45° , 55° и 83° , рисунок 1) была ориентирована как диффузор или как конфузор и помещена в центре реактора. Горючую смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8%) Kt составляли до эксперимента; CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость фронта пламени и улучшить качество съемки; Ar добавляли, чтобы уменьшить порог инициирования искрового разряда.

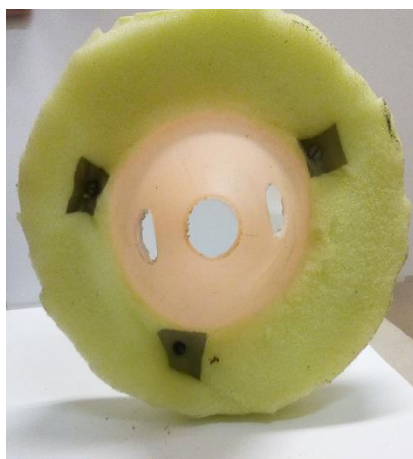


Рис. 1. Препятствие конической формы с тремя отверстиями (угол раскрытия 83°)

Реактор заполняли смесью до необходимого давления. Затем осуществляли искровой разряд. Скоростную киносъемку динамики воспламенения осуществляли с

боковой стороны реактора [2] с помощью цветной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 с^{-1}). Одновременную регистрацию радикалов CN^* при 431 нм осуществляли с использованием камеры Casio Exilim F1 Pro, снабжённой интерференционным фильтром $430\pm 15\text{ нм}$. Изменение давления при горении регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, сигнал которого синхронизировали с искровым разрядом. Акустические колебания регистрировали с использованием чувствительного микрофона Ritmix.

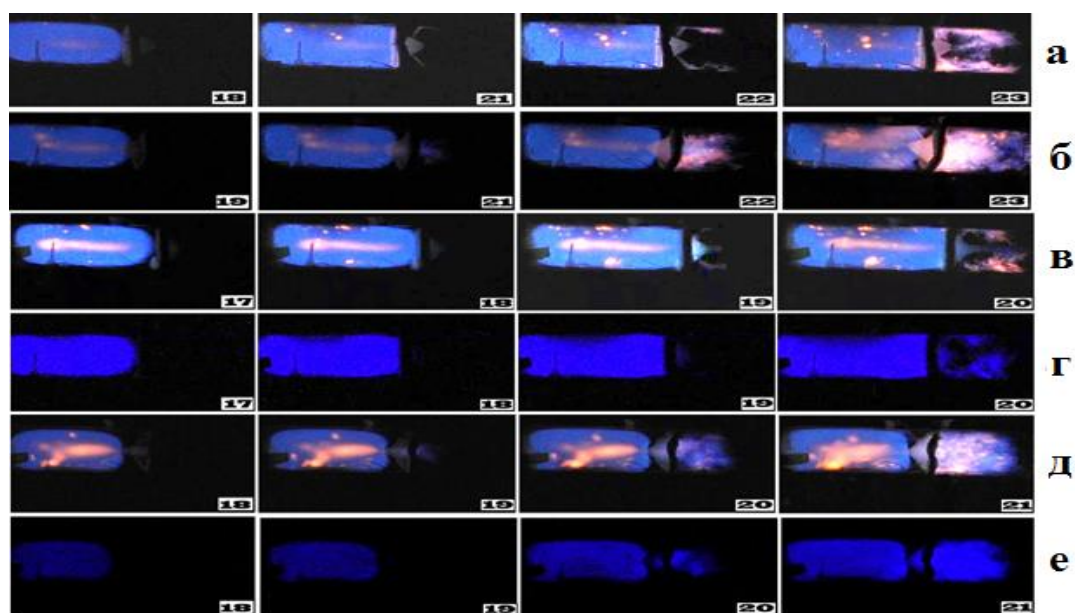


Рис. 2. Видеокадры скоростной киносъёмки распространения фронта пламени через коническое препятствие с центральным отверстием и двумя отверстиями на образующих конуса: а) – конфузор (угол раскрытия конуса 55°), б) – диффузор (угол раскрытия конуса 55°), в) – конфузор (угол раскрытия конуса 83°), г) – конфузор (угол раскрытия конуса 83°), интерференционный фильтр 430 нм помещен перед видеокамерой; д) – диффузор (угол раскрытия конуса 83°), е) – диффузор (угол раскрытия конуса 83°), интерференционный фильтр 430 нм помещен перед камерой. Начальное давление 165 Торр . Число на кадре соответствует порядковому номеру видеокадра после момента иницирования

Типичные последовательности видеокадров распространения фронта пламени в горючей смеси при начальном давлении 165 Торр через коническое препятствие, ориентированное как конфузор а), в), г) и как диффузор б), д), е), представлены на рисунке 2 для углов раскрытия конуса 55° и 83° . В наших условиях пламя проникает только через центральное отверстие диффузора (рисунок 2). При этом пламя проникает только через боковые отверстия конфузора при угле раскрытия конуса 55° (рисунок 2а, кадры 21, 22; рисунок 2в, кадр 19). Проникновение пламени через конфузор сопровождается резким и громким звуком, при этом дверца безопасности открывается.

Распространение пламени через диффузор не сопровождается резким звуковым эффектом.

На рисунке 3 представлены зависимости акустической амплитуды от времени при проникновении пламени через конфузор (рисунок 3а) и диффузор (рисунок 3б). Ряд видеок кадров из рисунков 2а и 2б приведен на рисунке 3; центр видеок кадра соответствует текущему времени. Отсюда можно заключить, что натурный эксперимент с конфузуром с углом раскрытия менее 83° в большом масштабе при атмосферном давлении опасен для целостности установки и для жизни персонала.

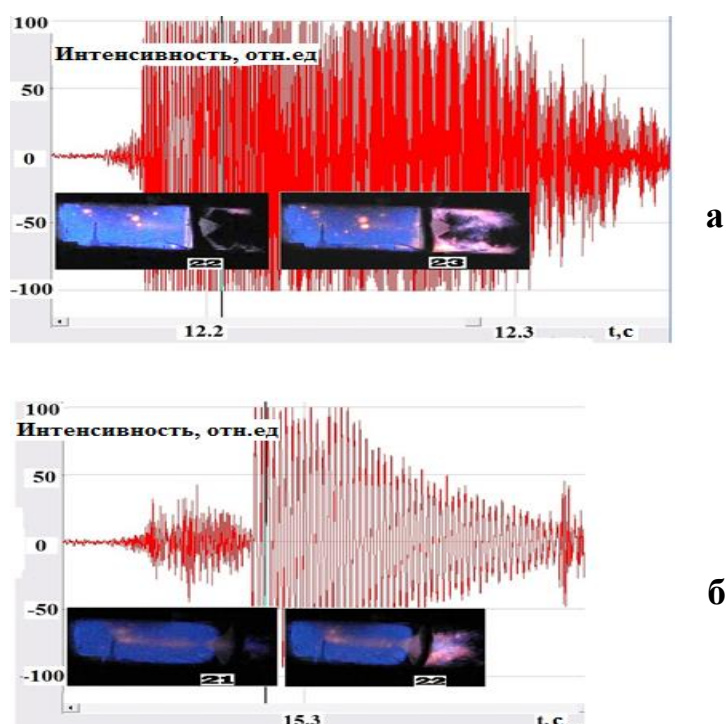


Рис. 3. Зависимости амплитуд акустических колебаний от времени при распространении пламени при начальном давлении 165 Торр; а) конфузор; б) диффузор

С увеличением угла раскрытия пламя начинает проникать через центральное отверстие диффузора (рисунок 2в, кадры 19, 20). Укажем, что диаметры отверстий в коническом препятствии значительно меньше, чем минимальный диаметр проникновения пламени через плоское препятствие с единственным центральным отверстием (20 мм [2]). Поэтому, при оценке пожарной безопасности помещения с несколькими проёмами величину минимального размера единственного отверстия использовать не следует, поскольку при увеличении количества отверстий диаметр отверстия, достаточного для проникновения пламени, уменьшается.

При описании распространения пламени в двумерном канале осуществлено численное моделирование с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [2]. Условие инициирования было взято как $T = 10$ на границе канала; в середине канала находилось препятствие конической формы с двумя дополнительными отверстиями на образующих конуса. Граничными условиями (включая препятствие) были $C_x = 0$, $C_y = 0$, $n = 0$, $u = 0$, $v = 0$, $\rho_x = 0$, $\rho_y = 0$, $T_t = T - T_0$ (индексы x , y , t означают дифференцирование по x , y , t). Химическая реакция была представлена реакцией Аррениуса первого порядка [2].

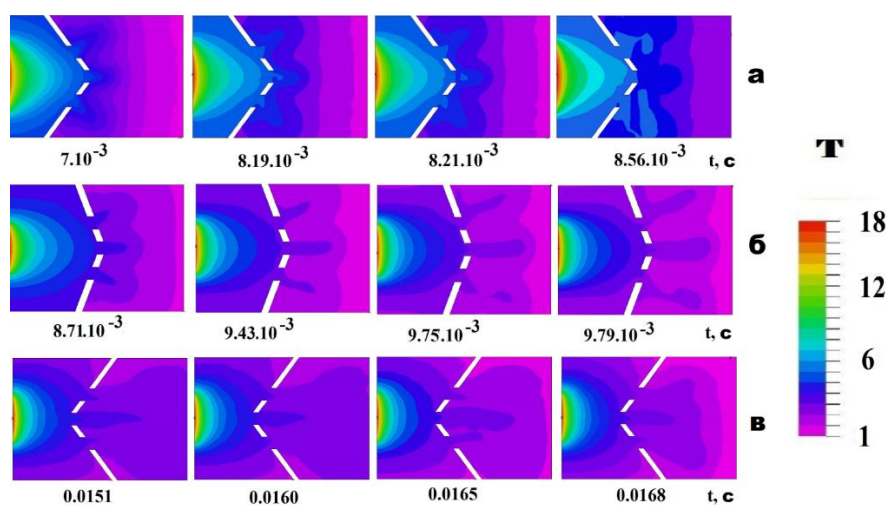


Рис. 4. Результаты численного расчёта процесса проникновения пламени через препятствие конической формы: а) – изменение безразмерной температуры при проникновении пламени через конфузор, угол раскрытия 100° ; б) – изменение безразмерной температуры при распространении пламени через конфузор, угол раскрытия 150° ; в) – изменение безразмерной температуры при распространении пламени через диффузор, угол раскрытия 100° .

Шкала безразмерной температуры представлена справа

Результаты вычислений находятся в качественном согласии с экспериментами (рисунок 2), а именно: пламя проникает через диффузор (рисунок 4в); пламя не проникает через центральное отверстие конфузора с углом раскрытия менее 100° (рисунок 4а). При большем угле раскрытия (150° , рисунок 4б) пламя проникает через все три отверстия в конфузоре в качественном согласии с экспериментом (рисунок 2). Отметим, что в случае плоского препятствия с тремя отверстиями (одно из них – центральное, угол раскрытия 180°), пламя проникает через каждое из этих трех отверстий [3]. Очевидно, что качественное рассмотрение (единственная реакция вместо полного химического механизма, двухмерное моделирование и т.д.) не позволяет получить точное значение угла раскрытия, при котором пламя начинает проникать через центральное отверстие конфузора. Кроме того, такое качественное отличие от

процесса проникновения пламени через плоское препятствие с центральным отверстием указывает на значимую роль взаимодействия акустических колебаний реактора, содержащего коническую полость, с распространяющимся фронтом горения даже в случае дозвукового пламени.

Литература

- [1] S. Kundu, J. Zanganeh, B.J. Moghtaderi, A review on understanding explosions from methane-air mixture, *Loss Prev. Process Ind.*, 40, (2016) 507–523.
- 2] Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков и В.И. Черныш, Проникновение пламён разбавленных метано-кислородных смесей через диффузоры и конфузоры, Ежегодная научная конференция ИСМАН (14–15 марта 2018 года).
- [3] О.А. Васильев, Фокусировка сильной ударной волны при отражении от вогнутых поверхностей//*Матем. моделирование*, 8, (1996) 115–120.

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД-ВОЗДУХ И ВОДОРОД-МЕТАН-ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ

Н.М. Рубцов*, Г.И. Цветков, В.И.Черныш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* nmrubtss@mail.ru

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства электроэнергии (для уменьшения концентрации метана в воздухе) и в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах (чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов). Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей [2]. Существует также большой интерес к каталитическому парциальному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений. Механизм окисления водорода и углеводов на благородных металлах к настоящему времени недостаточно понят. Отметим, что благородные металлы образуют оксиды, которые, в зависимости от их реакционной способности, определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd легко переходит в PdO при температуре ~ 1100 К, однако PtO₂ уже разлагается при температуре выше 825 К.

Работа посвящена выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим Pd.

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оборудованном разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одной из крышек (рисунок 1).

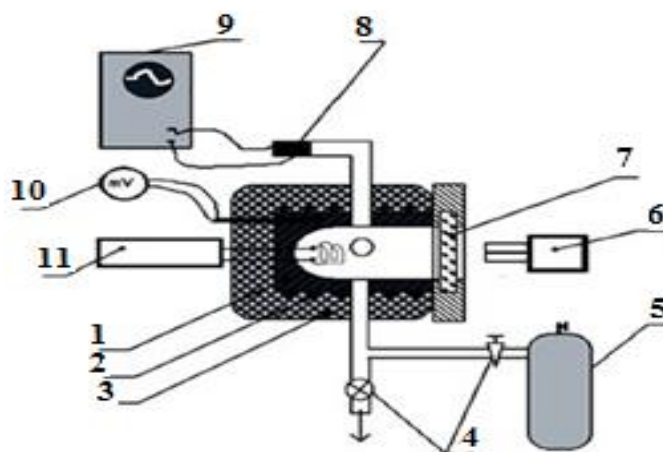


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – реактор, 2 – нагреватель, 3 – асбестовая изоляция, 4 – электромагнитные клапаны, 5 – баллон с газовой смесью, 6 – цифровая видеокамера, 7 – оптическое окно, 8 – датчик давления, 9 – АЦП преобразователь и компьютер, 10 – милливольтметр, 11 – мост Уитстона, Pd спираль – одно из плеч моста

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитные клапаны. Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика «Карат-ДИ», сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Pd проволоку (в ряде опытов – Pt проволоку 99.9% Pt) длиной 80 мм и диаметром 0.3 мм в виде спирали помещали в реактор. Эту проволоку использовали для инициирования воспламенения горючей смеси. Также проволоку подключали в качестве плеча моста Уитстона. Регистрацию воспламенения и распространения фронта пламени ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (600 кадров в секунду). Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объеме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

На рисунке 2а приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (а) и изменения сопротивления Pd проволоки (б, в) при воспламенении смеси 40% H₂-воздух при 128⁰ С. Как видно из рисунка 2а, общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку проволока не прогревается однородно за счёт теплоотвода в местах пайки, то зависимость сопротивления от времени более инерционна по сравнению с кривой давления. Точка излома этой зависимости соответствует сопротивлению в момент воспламенения.

Калибровку по температуре проводили, изменяя температуру реактора. Однако температура, измеренная посредством Pd проволоки, является нижней границей реальной температуры очага воспламенения [3]. Основным результатом эксперимента заключается в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40%Н₂–воздух над Pd (108°С, 1 атм) по крайней мере на ~ 160° меньше, чем над поверхностью Pt (260°С, 1 атм, 40% Н₂–воздух) [3]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке, недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40%Н₂–воздух [4]. Таким образом, вклад поверхностных каталитических реакций в прямое инициирование горения водорода над Pd, в отличие от Pt, весьма заметен. Напомним, что роль каталитических процессов на Pt поверхности заключается лишь в разогреве поверхности до температуры воспламенения; роль эмиссии активных центров с поверхности незначительна.

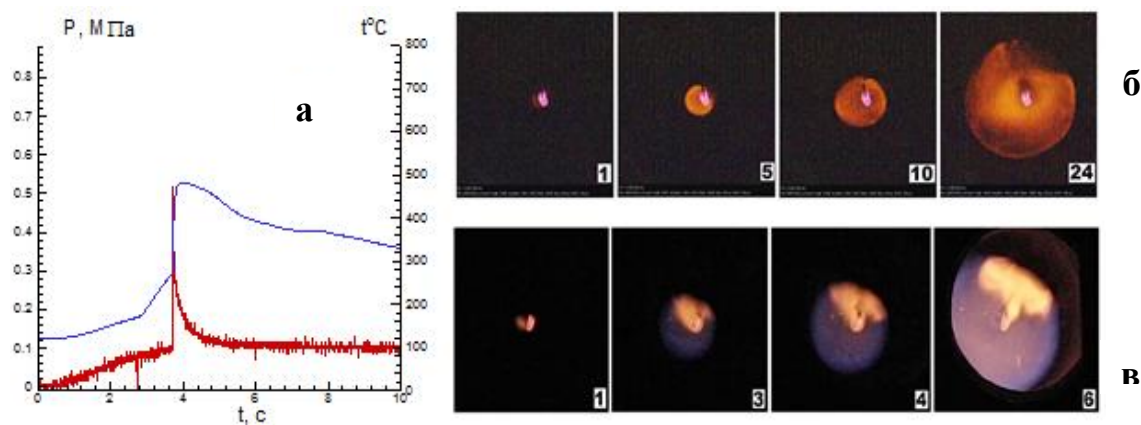


Рис. 2. а – одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd спирали при инициировании палладием воспламенения смеси 40%Н₂–воздухом: T₀=128°С, P₀=1.08 атм; б – последовательность видеок кадров инициированного воспламенения смеси 40%Н₂–воздух: T₀=120°С, P₀=1.25 атм, 600 кадров/с; в – последовательность видеок кадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси (80% Н₂ + 20% СН₄)_{стехиом} + воздух: T₀=190°С, P₀=1.17 атм, 600 кадров/с

Пространственное развитие воспламенения и распространения пламени в 40%-й смеси Н₂–воздуха и (80% Н₂ + 20% СН₄)_{стехиом} + воздух было исследовано над Pd проволокой (рисунки 2б, 2в). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на его поверхности. Видно, что в присутствии Pd проволоки ячеистая структура фронта пламени не наблюдается по сравнению с результатами для поверхности Pt [3, 4]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с диоксидом платины PtO₂. Чтобы выявить вклад поверхностных реакций (включая те, которые ответственны за нагревание Pd проволоки), экспериментально определили температурную зависимость концентрации Н₂ на пределе

инициированного воспламенения. Пределы воспламенения стехиометрических смесей $6 \div 40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$ (обозначенные крестиками) и $(20 \div 60\% \text{H}_2 + 80 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ представлены на рисунке 3а. Как видно, Pd проволока поджигает смесь $40\% \text{H}_2$ –воздух в реакторе, который нагрет только до 70°C . Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до 260°C [4].

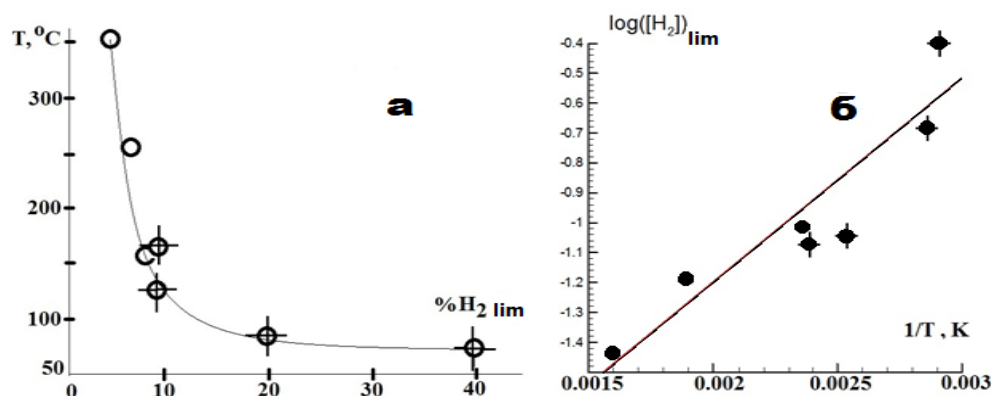


Рис. 3. Графики экспериментальных зависимостей: а – экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси, крестики относятся к смеси водород-воздух; б – график на рис. 3а в Аррениусовых координатах

Как видно из рисунка, минимальная концентрация H_2 на пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения H_2 при атмосферном давлении при инициировании искрой [5]. Это означает, что CH_4 в смесях H_2 – CH_4 –воздух реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что Pt проволока того же самого размера при температурах реактора до 450°C не зажигает ни одну из смесей $(20 \div 60\% \text{H}_2 + 80 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$. Наоборот, Pd проволока зажигает смеси $(30 \div 60\% \text{H}_2 + 70 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ (кружки на рисунке 3а). Однако смесь $(20\% \text{H}_2 + 80\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ при температурах до 450°C зажечь Pd проволокой не удалось, вероятно потому, что концентрация H_2 в смеси (2.2%) оказалась ниже, чем на концентрационном пределе воспламенения смесей водорода с воздухом [5].

Зависимость доли H_2 в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на рисунке 3б. Как видно из рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Из рисунка 3б мы можем прийти к заключению, что зависимость для смесей H_2 – CH_4 –воздух определяется только долей H_2 в смеси. Мы ограничились 40% H_2 в смеси, потому что после дальнейшего увеличения содержания H_2 реакция окисления водорода замедляется [5]. По

этой причине величина эффективной энергии активации, полученная ниже, является только оценкой.

Остановимся на физическом смысле полученной зависимости. Для стехиометрической смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$, нижний предел воспламенения при низких давлениях описывается соотношением $2k_2 (\text{O}_2)_{\text{lim}}=k_4$ т.е. $(\text{O}_2)_{\text{lim}}=1/2(\text{H}_2)_{\text{lim}}=k_4/k_2$, где k_4 – константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависящая от температуры) и k_2 – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [5]). Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса $\ln(\text{H}_2)_{\text{lim}}$ от $1/T$ с положительным наклоном. Очевидно, что гетерогенная природа процесса на Pd заметно усложняет анализ. Однако, можно предположить, что при каталитическом окислении H_2 скорость реакции зависит, главным образом, от концентрации H_2 . Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет $E=3.5\pm 1$ ккал/моль, которое характерно для поверхностных процессов [6]. Для того, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление. Активированная ($E=16.7$ ккал/моль [5]) гомогенная реакция разветвления $\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{O}+\text{OH}$ является самой медленной элементарной реакцией цикла. Поэтому энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость полного процесса, как это происходит для экспериментов с металлической Pt [4]. Это означает, что в случае Pd процесс разветвления может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~ 3.5 ккал/моль. Возможна реализация дополнительного разветвления. Этой реакцией может быть реакция $\text{H}+\text{HO}_2\rightarrow 2\text{OH}$, в которой относительно малоактивный радикал HO_2 превращается в активный OH . Как показано в [5], учёт этой реакции позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов H , генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов H – гетерогенная реакция окисления водорода на Pd. Укажем, что полученная приблизительная величина E наряду с результатами, представленными на рисунках 2а и 2б, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей $\text{H}_2\text{--CH}_4\text{--воздух}$ в присутствии металлического палладия.

Итак, в работе экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40% $\text{H}_2\text{--воздух}$ над металлическим Pd (70°C , 1 атм) на $\sim 200^\circ$ ниже, чем над поверхностью Pt (260°C , 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (H_2 на 30÷60% + 70÷40% CH_4) стехиом + воздух; Pt проволока того же размера не может зажечь эти смеси до 450°C . Это означает, что каталитическая активность металлического Pd выше, чем платины.

Показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на Pd проволоке не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Поэтому Pd более применим для водородных рекомбинаторов в АЭС, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе по сравнению с Pt.

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет 3.5 ± 1 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования H_2 и O_2 на Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Литература

- [1] H. Davy, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 107, (2017) 77–100.
- [2] IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. SAFETY GUIDE No. NS-G-1.10. 2004.
- [3] N.M. Rubtsov, Key Factors of Combustion, Cham. Switzerland. Springer International Publishing, 2017, p. 232.
- [4] N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin., I.O. Shamshin, Mendeleev Communications, 27, (2017) 307–309.
- [5] B. Lewis, E.G. Von, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London. Acad. Press, 1987, p. 731
- [6] С.М. Репинский, Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск : Наука ; Сиб. Изд. Фирма. 1993, с. 221.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЛИНУ СКАЧКА ПЛАМЕНИ ПОСЛЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЧЕРЕЗ МАЛОЕ ОТВЕРСТИЕ

Н.М. Рубцов*, Г.И. Цветков, В.И. Черныш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* nmrubtss@mail.ru

Одной из нерешенных проблем механики жидкости является теоретическое описание возникновения и роста возмущений в ламинарном потоке, которые приводят к турбулентному течению. Несмотря на множество экспериментальных и теоретических исследований, причина нарушения ламинарности потока газа и появления турбулентности, например, в присутствии препятствий в круглых трубах, остается не до конца ясным [1]. Было показано [2], что воспламенение стехиометрической метано-кислородной смеси (давление до 200 Торр) после одиночного препятствия с малым круглым отверстием наблюдается на некотором расстоянии после препятствия, а не сразу после него. В данной работе представлены результаты экспериментов по распространению пламени через препятствия с отверстиями сферической и прямоугольной формы, размещёнными в цилиндрическом канале. Цель работы состояла в том, чтобы установить особенности проникновения фронта пламени (ФП) через прямоугольные отверстия, по сравнению с круглыми, с использованием скоростной киносъёмки пламени и визуализации газового потока. В работе исследовано явление ускорения первоначально медленного пламени разбавленных стехиометрических смесей метан-воздух одиночными препятствиями различной геометрической формы.

Распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных CO_2 и Kr , при начальных давлениях в диапазоне 100–200 Торр и температуре 298 К исследовали в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе [3] (рисунок 1). Тонкие препятствия диаметром 14 см с прямоугольными отверстиями (7 и 10 мм шириной и 65 мм длиной) и сферическими диаметром 20 и 25 мм помещали вертикально в центре реактора. В отдельных экспериментах прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной было закрыто железной сеткой с ячейками размером 0.5 мм. Регистрацию газового

потока обеспечивали путём освещения плоским лазерным пучком ультрадисперсных частиц MgCO_3 , уносимых с полки (14) потоком газа при распространении пламени слева направо. Горючая смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr) составлялась предварительно: CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и тем самым повысить качество съёмки; Kr добавляли, чтобы уменьшить порог разряда. Реактор заполняли смесью до необходимого давления. Затем инициировали пробег пламени. Регистрацию динамики воспламенения и распространения ФП осуществляли сбоку цветной скоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (600 c^{-1}).

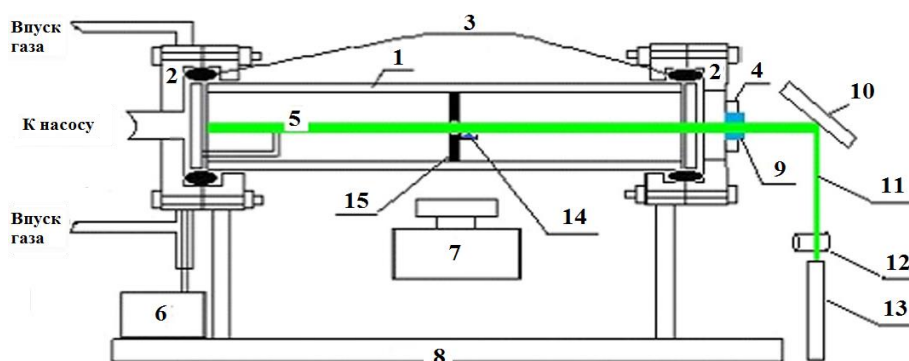


Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 – кварцевый реактор 14 см в диаметре и длиной 70 см, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – прокладка из витона, 4 – дверца из нержавеющей стали, 5 – электроды искрового зажигания, 6 – источник питания, 7 – скоростная видеокамера, 8 – рельс, 9 – оптическое окно, 10 – поворотное зеркало, 11 – плоский лазерный пучок, 12 – короткофокусная линза, 13 – лазер (534 нм), 14 – резервуар с ультрадисперсным порошком, 15 – препятствие с отверстием. Датчик давления размещен на дверце 4

Последовательности видеок кадров проникновения пламени горючей смеси через круглые и прямоугольные отверстия приведены на рисунке 2. На рисунке 2а представлены видеок кадры распространения пламени через прямоугольное отверстие шириной 7 мм. ФП не проникает через препятствие, что указывает на существование предела проникновения пламени по ширине щели, поскольку ФП проникает через щель шириной 10 мм (рисунок 2в). Воспламенение после прохождения ФП через препятствие происходит не сразу после препятствия. Первый очаг воспламенения наблюдается в непосредственной близости от поверхности препятствия в отличие от проникновения ФП через круглое отверстие (рисунок 2б), когда наблюдается «скачок пламени» после препятствия («скачок пламени» – расстояние, на котором возникает ФП позади препятствия). Как видно из рисунка 2д (кадры 24, 25) в присутствии сетки на прямоугольном препятствии шириной 10 мм наблюдается второй «скачок пламени».

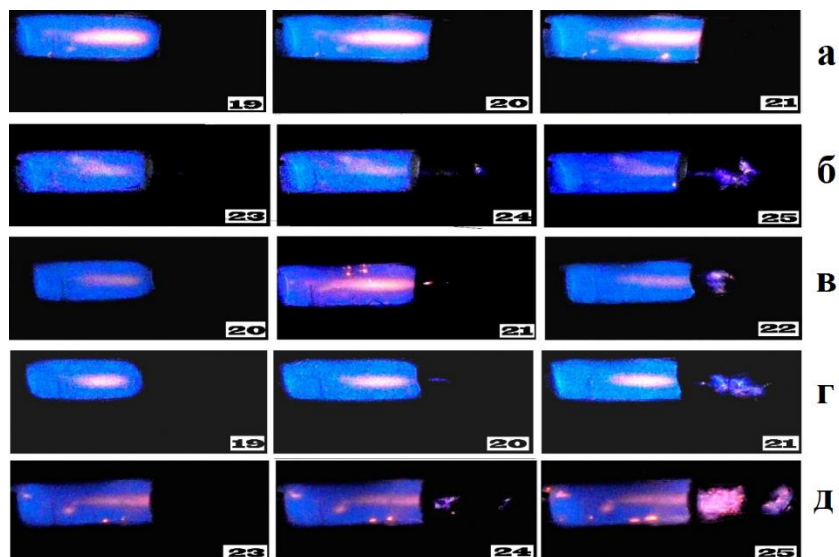


Рис. 2. Скоростная съёмка распространения ФП: а – через прямоугольное отверстие 7 мм шириной и 65 мм длиной; б – через круглое отверстие 25 мм в диаметре, в – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена вертикально); г – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена горизонтально); д – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной, закрытое сеткой (щель размещена вертикально). Начальное давление 170 мм рт. ст. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования. 600 с^{-1}

Результаты визуализации газового потока с помощью освещения сдуваемых потоком газа из резервуара 14 (рисунок 1) частиц MgCO_3 после круглых и прямоугольных отверстий, представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, плотность потока после препятствия имеет два максимума: первый – около препятствия, второй – заметно дальше от поверхности препятствия. Расстояние возникновения второго максимума плотности коррелирует с расстоянием возникновения «скачка пламени» через соответствующее препятствие; в присутствии сетки пламя возникает на большем расстоянии как после круглого, так и после прямоугольного отверстий по сравнению с величиной «скачка пламени» через отверстие без сетки.

Чтобы выявить основные факторы, влияющие на длину «скачка пламени» при проникновении ФП через малые отверстия, сравним особенности проникновения ФП через круглые и прямоугольные отверстия. Из рисунка 3 видно, что задолго до контакта ФП с препятствием мелкие частицы, освещенные лазерным пучком, уже начинают перемещаться, т.е. в газе позади препятствия формируется первоначально невозмущённая затопленная струя. После контакта ФП с препятствием в этой затопленной струе возникают первичные очаги воспламенения (локальные объёмы,

содержащие газ, нагретый до температуры горения и активные центры горения). Можно предположить, что первичные очаги движутся в затопленной струе в течение периода задержки воспламенения, и затем происходит воспламенение. Сказанное не согласуется с [4], где показано, что при прохождении ФП через отверстия турбулизация потока приводит к подавлению пламени позади отверстия на участке до возникновения горения.

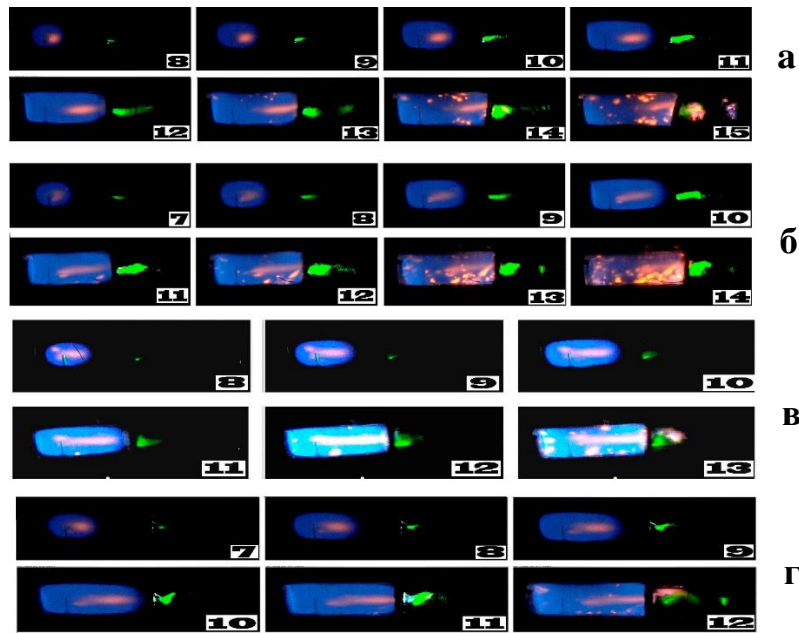


Рис. 3. Скоростная киносъемка распространения ФП с визуализацией газового потока: а – через круглое отверстие 25 мм в диаметре; б – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель вертикальная); в – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель горизонтальная); г – через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной, закрытое сеткой (щель горизонтальная). Начальное давление 170 мм рт. ст. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования. 300 с^{-1}

Оценим приблизительно время t движения первичного очага в затопленной струе в приближении несжимаемой среды [5]. Для осевой составляющей скорости v_L в плоскопараллельном потоке $v_L/v_0 = 1.2/\sqrt{(0.1x/L - 0.41)}$; в осесимметричном потоке $vR/v_0 = 0.96/(0.07x/R - 0.29)$. Здесь v_0 – скорость пламени в момент контакта ФП с препятствием, x – координата, L – ширина прямоугольной щели, R – радиус круглого отверстия, численные значения – эмпирические параметры из [5]. Тогда

$$t_L = \int_{0.41}^x dx / (v_L/v_0) \text{ и отношение } t_R/t_L \text{ [4] для одинаковых значений верхнего предела}$$

интегрирования $x = 10$ составляет ~ 4 ; для $x = 3$ составляет ~ 2 . Это означает, что в случае плоскопараллельного потока первичный очаг перемещается на расстояние x за

время намного меньшее, чем в случае осесимметричного потока. Поэтому за время задержки воспламенения первичный очаг переместится дальше от препятствия, чем в случае осесимметричного потока. С другой стороны, опыт показывает (рисунок 2б, 2г), что воспламенение происходит раньше в случае проникновения ФП через прямоугольное отверстие, а не круглое. Это означает, что если бы «скачок пламени» определялся задержкой воспламенения, то длина «скачка пламени» была бы меньшей для круглого отверстия, что противоречит эксперименту.

Объяснение может быть следующим. В [4] определили координату ламинарно-турбулентного перехода в затопленной струе для различных значений Re . Показано, что длина ламинарного участка в плоском потоке в 2–5 раз меньше, чем в осесимметричном. Можно предположить, что величина «скачка пламени» в затопленной струе, сформированной после отверстия, определяется временем перехода от ламинарного течения к турбулентному, а не задержкой воспламенения. Слабое влияние скорости реакции горения на длину скачка пламени – другая причина в пользу приведенного объяснения. Сравнительный вклад газодинамических и химических факторов на величину скачка пламени был оценен с помощью численного анализа уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха для распространения ФП в двумерном канале. Анализировали проникновение ФП через осесимметричное препятствие в трех каналах различной ширины. Использовался простейший цепной механизм [2]. Результаты численного моделирования проникновения ФП через отверстие приведены на рисунке 4. Граничные условия (включая отверстие) были $C_\xi = 0, u = 0, v = 0, p_\xi = 0, n_\xi = 0$ (рисунок 4, I) $n = 0$ (рис. 4, II), и $T_t = T - T_0$ где ξ - безразмерная координата. В канале находилось вертикально расположенное препятствие с осесимметричным отверстием. Как видно, результаты вычислений для $n_\xi = 0$ (рисунок 4 I) и $n = 0$ (рисунок 4 II) показывают, что чем меньше ширина канала, тем короче «скачок пламени». Кроме того, в случае $n = 0$ (рисунок 4 II) гибель активных центров горения происходит при каждом соударении промежуточной частицы со стенкой, т.е. скорость гибели активных центров выше, чем для случая $n_\xi = 0$. Следовательно, величина периода задержки воспламенения для $n = 0$ должна быть больше, чем для $n_\xi = 0$, и величина «скачка пламени» должна быть соответственно больше для $n = 0$. Это противоречит вычислениям. С другой стороны, экспериментальные данные [4] демонстрируют

увеличение времени возникновения ламинарно-турбулентного перехода в трубах при увеличении диаметра трубы. Как следует из рисунка 4, результаты численного эксперимента согласуются именно с опытными данными [4], что свидетельствует в пользу основного вклада газодинамических факторов в величину «скачка пламени».

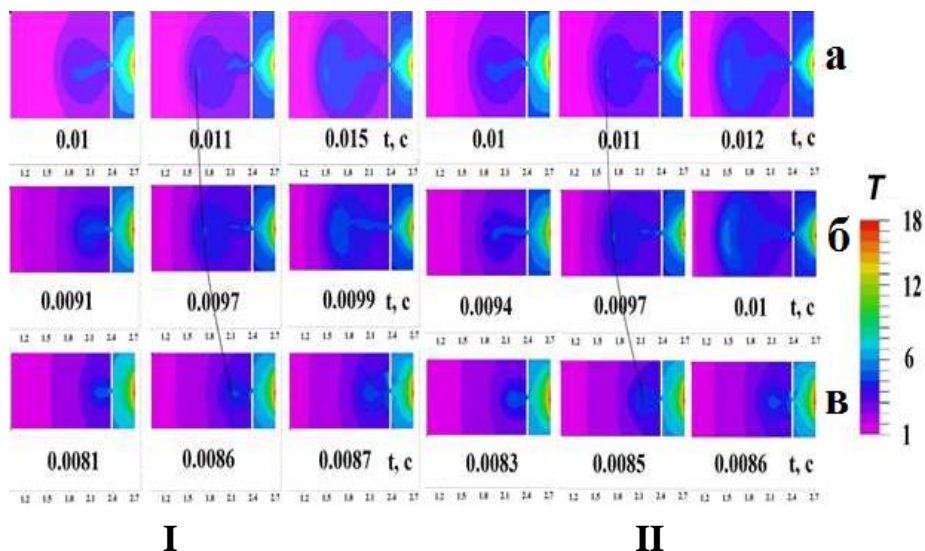


Рис. 4. Расчёт изменения безразмерной температуры процесса распространения ФП через отверстие, а, б, с – различные значения ширины канала (1, 0.8, 0.6 в безразмерных единицах); I – $n_{\zeta} = 0$; II – $n = 0$. Шкала безразмерной температуры T представлена справа

Литература

- [1] W.S. Saric, H.L. Reed, E.J. Kerschen, Annu. Rev. Fluid Mech., 34, (2002) 291.
- [2] Rubtsov NM (2016) The Modes of Gaseous Combustion. Cham, Springer International Publishing, Switzerland.
- [3] http://www.ism.ac.ru/events/isman2018/cd/assets/rubtsov-n.m._1.pdf
- [4] V.V. Lemanov, V.I. Terechov, K.A. Sharov, A.A. Shumeiko, JETP Letters, 39, (2013) 89.
- [5] Г.Н. Абрамович, Теория турбулентных струй, Эколит. Москва, 1960,

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ КОРОТКОВОЛНОВОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА РЕАКЦИЙ СВС

В.Г. Саламатов¹, А.И. Кирдяшкин²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия.

* Salamvit@yandex.ru

Быстропротекающие реакции горения газовых и конденсированных систем при температуре 1500÷2000К и более относятся к числу значимых для практики химических процессов, широко применяемых в современной энергетике, металлургии и ракетной технике [1, 2]. Одним из методов динамического контроля горения является анализ спектра электромагнитного излучения реагирующих систем, что позволяет получать важную информацию о кинетике превращений, текущем составе и температуре продуктов. Согласно существующим представлениям, излучение имеет хемилюминесцентную или термическую природу, при этом граница эмиссионного спектра в области коротких длин волн определяется величиной максимальной энергии возбуждения молекул. Хемилюминесценция происходит за счет прямого возбуждения молекул порциями энергии, высвобождаемой в ходе образования новых химических связей.

В экспериментальных исследованиях углеводородных, металлосодержащих и других пламен коротковолновую границу эмиссионного спектра обычно детектируют в интервале $\lambda^* \approx 250 \div 500 \text{ nm}$ [3, 4]. Относительно недавно [5, 6] при горении и тепловом взрыве порошковой смеси Ti-B обнаружен рентгеновский эмиссионный спектр (диапазон энергии фотонов 17keV÷1.25MeV). Горение системы характеризуется высокой температурой (более 3000 К), преимущественным химическим превращением системы внутри конденсированных фаз, высокой плотностью энерговыделений (более 0.1MW/cm³). Последний параметр (на 3–4 порядка) превосходит обычные газовые пламена. Рентгеновское излучение при горении смеси Ti-B трудно объяснить с позиции известных механизмов термического и хемилюминесцентного возбуждения веществ. Его присутствие означает, что реакционный процесс сопровождается каким-то синергетическим эффектом концентрирования выделяющейся энергии на атомных

состояниях системы. К проявлению этого эффекта можно отнести сильно неравновесное возбуждение эмиссионной плазмы горения, наблюдаемое в системе Ti-Si [7].

В настоящей работе (методом фотографической фотометрии с использованием фотометрического пакета, состоящего из фото пленки RAR2497 и окружающих защитных слоев) излучение рентгеновского диапазона детектировали при горении порошковой смеси $\text{MoO}_3\text{-Al}$, инициируемой электро-спиралью, а так же в реакциях ламинатных композитов Ti-B, Ti-Si, вынуждаемых импульсным воздействием луча лазера длины волн $2.7\div 3.1\ \mu\text{m}$; длительность импульса $0,5\ \mu\text{s}$; энергия импульса $0.6\ \text{J}$; средняя энергетическая освещенность участка на образце в течение импульса $(5\div 10)\cdot 10^6\ \text{W/cm}^2$. Величину почернения фото пленки вычисляли по формуле: $S=|\lg(J/J_0)|$, где J, J_0 – соответственно яркости почерненных и непочерненных участков изображения в условных единицах.

Система $\text{MoO}_3\text{-Al}$

Для защиты фото пленки использовались слои – черная бумага (100 мкм), фольга сплава Be-Al (50 мкм). Как показали исследования, горение смеси $\text{MoO}_3\text{-Al}$ реализуется в пределах интервала времени $0.3\div 0.4\ \text{ms}$ и сопровождается формированием высокотемпературного облака взвеси частиц (размер $1\div 50\ \mu\text{m}$) продуктов реакций (композиция фаз $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo-MoO}_2$). В ходе процесса происходит почернение фото пленки до величины $S=0.86$. Контуры почернения близки к геометрической форме зоны соприкосновения облака с внешней поверхностью фотометрического пакета (рисунок 1).

Система Ti-B и Ti-Si

Здесь титановую фольгу с покрытиями B, Si использовали в качестве внешнего слоя защитного пакета для фото пленки, которая была помещена в конверт из черной бумаги (100 мкм). На поверхности ламинатных композитов Ti-B, Ti-Si при лазерной обработке наблюдается их приповерхностное плавление с развитием конвективных течений и капиллярных микроволн в образующихся расплавах. В ходе лазерной обработки композитов (время воздействия $0.5\ \mu\text{s}$) происходило почернение фото пленки до величины $S=0.2$ (Ti-B), $S=0.54$ (Ti-Si). Контуры областей почернения близки к геометрической форме зон лазерного воздействия. В отсутствии химических превращений композитов (лазерная обработка титановых фольг без покрытий или композитов с толстыми покрытиями) почернения фото пленки не возникало.

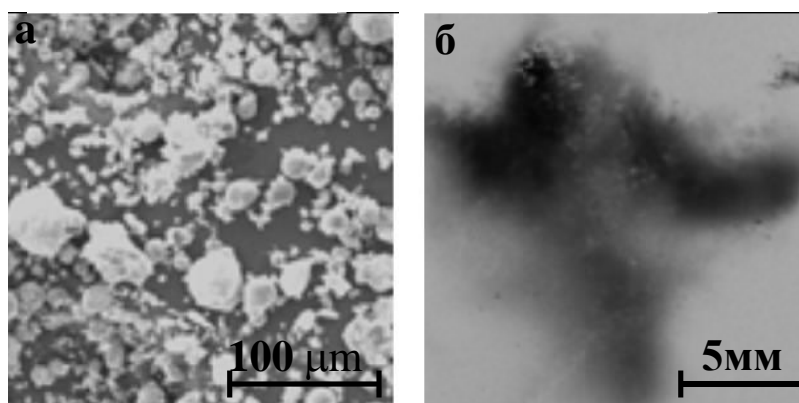


Рис. 1. Морфология конденсированных продуктов реакции (а) и почернение фотоэмульсии (б) при горении смеси $\text{MoO}_3+22\text{wt.}\% \text{Al}$

Наблюдаемая в экспериментах засветка фотоэмульсий свидетельствует о рентгеновском излучении реагирующих систем в ходе горения смеси $\text{MoO}_3\text{-Al}$ и вынужденных гетерогенных реакций ламинатных композитов Ti-B , Ti-Si .

Вывод.

Если принять в качестве порога проникновения фотонов через применяемые защитные слои (черная бумага, сплава Be-Al) величину коэффициента трансмиссии 10^{-4} , то из оценки реальных трансмиссионных характеристик слоев на основе данных [8] следует, что в потоке излучения реагирующих систем присутствуют фотоны с энергией более 1000 eV и длиной волны менее 1.2 nm. В принципе, засветка фотоэмульсии может быть также результатом воздействия потока электронов или атомных частиц. Однако фотоны отличаются лучшей проникающей способностью и их эффект более вероятен.

Литература

- [1] H. Belal, W. Chang, I. E. Gunduz et. al., *Combustion and Flame*, 194, (2018) 410.
- [2] E. A. Levashov, A. S. Mukasyan et. al, *J. Int. Mater. Rev.*, 62, (2017) 203.
- [3] V.V. Azharonok, L.E. Kratsko, N.I. Chubryk et. al, *J. Appl. Spectroscop*, 78, (2012) 763.
- [4] M. Sooa, S. Goroshin, N. Glumac et. al, *Combust. Flame*, 180, (2017) 230.
- [5] A.I. Kirdyashkin, V.G. Salamatov et. al, *Combust. Explos. Shock Waves*, 44, (2008) 729.
- [6] A.I. Kirdyashkin, V.G. Salamatov, et. al, *Doklady Phys. Chemistry*, 454, (2014) 5.
- [7] O.K. Kamynina, N.I. Kidin, et. al, *Int. J. Self-Propag. High-Temp.Synth*, 10, (2001) 55.
- [8] B.L. Henke, E.M. et. al, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54, (1993) 181.

ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС СВС В ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЕ Ti-Al-O₂

А.Г. Тарасов*, И.А. Студеникин, Р.А. Григорян

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*aleksei_tarasov@mail.ru

Введение

Одной из основных особенностей процессов СВС является необходимость при их практической реализации использовать в качестве целевых только сильно экзотермические реакции. Для преодоления данного ограничения академиком А.Г. Мержановым была сформулирована и, впоследствии, теоретически обоснована идея об организации термически сопряженных процессов СВС [1]. Такой подход предполагает практическую возможность организовать процесс синтеза продуктов в режиме горения для целевой слабо экзотермической реакции (акцепторе тепла) при ее сопряжении с другой, сильно экзотермической реакцией (донором тепла).

Данная работа является продолжением проведенных ранее экспериментальных исследований [2], показавших возможность реализации синтеза в слабо экзотермической системе Ti-Al за счет реакции – донора тепла: $Fe_2O_3 + 2Al$.

Отметим, что в работах [1, 2] рассматривался вариант термического сопряжения, при котором шихтовые составы донорной и акцепторной смесей отличаются и имеют заранее созданную поверхность теплообмена (слоевая система). Однако, учитывая особенности системы Ti-Al, можно предложить вариант термического сопряжения, при котором шихтовой состав донорной и акцепторной смеси одинаков, и нет заранее созданной поверхности теплообмена. В этом случае термическое сопряжение будет осуществляться при одновременном протекании двух реакций, идущих по разным механизмам (гибридная система): твердое-твердое и твердое-газ. К сожалению, экспериментальные и теоретические данные для подобной организации СВС-процесса в научной литературе отсутствуют. С практической точки зрения, предложенный способ сопряжения представляет интерес в качестве разновидности СВС-процессов с помощью слабоэкзотермических реакций. В частности, для получения алюминидов титана (TiAl, Al₃Ti, Ti₃Al) и изделий из них (например, труб) в режиме горения.

Целью данной работы являлась экспериментальная проверка возможности термического сопряжения реакций, протекающих по разным механизмам.

Для практической реализации поставленной цели в качестве реакции-донора была выбрана реакция с участием кислорода. Отметим, что согласно данным работы [3] при давлении газа, равном 1 атм., можно ожидать, что процесс горения с участием газовой фазы будет протекать только на поверхности образца (поверхностный режим). В качестве модельной была выбрана смесь $Ti+4Al$. Расчетная адиабатическая температура горения (T_r) данной смеси равна $943^\circ C$. Расчетная T_r в среде кислорода $> 3500^\circ C$.

Материалы, методы исследования и результаты опыта по сжиганию смеси в потоке воздуха

Для приготовления шихты использовались порошки алюминия марки АСД-4 и титана марки ПТС. Взвешивание порошков осуществлялось на аналитических весах. Сухое смешивание компонентов проводилось в ступке. Время смешивания – 5 минут. Масса исходной порошковой смеси насыпной плотности смеси составляла 15 г.

Горение смеси осуществлялось внутри кварцевой трубки (внешний диаметр 30 мм, длина 300 мм, толщина стенок 1 мм) при непрерывной подаче газа. Расход газа – 1000 л/час. Схема реакционной ячейки представлена на рисунке 1. Данная установка позволяла сжигать порошковую смесь в среде кислорода или воздуха при атмосферном давлении, а также получать видеозаписи процесса горения.

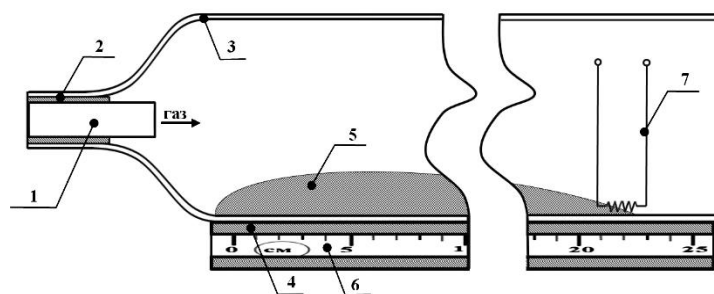


Рис. 1. Схема установки. 1 – трубка для подачи газа 2 – уплотнитель, 3 – кварцевая колба (реактор), 4 – станина, 5 – шихта, 6 – линейка, 7 – электроспираль

В результате проведенного опыта было установлено, что горение состава насыпной плотности $Ti+4Al$ в потоке воздуха протекает по поверхности со скоростью 0,1 см/с. После сгорания образец представлял собой спек, геометрические размеры которого соответствовали форме исходной порошковой смеси. Увеличение массы образца в процессе горения было равно 16,5%, что указывало на протекание донорной реакции. На поверхности образца в большом количестве были обнаружены

оплавленные металлические капли (рисунок 2). Это наглядно свидетельствовало о протекании акцепторной реакции. Дальнейшие эксперименты по сжиганию состава $Ti+4Al$ проводили в потоке кислорода.

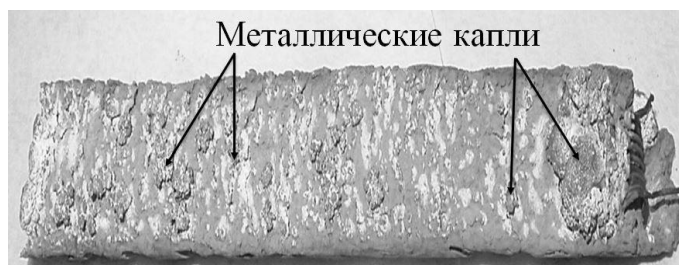


Рис. 2. Внешний вид образца сгоревшего в потоке воздуха

Результаты эксперимента по сжиганию состава $Ti+4Al$ в потоке кислорода

В результате проведенных исследований было установлено, что горение состава насыпной плотности $Ti+4Al$ в среде кислорода протекало во фронтальном режиме (рисунок 3). Покадровый анализ видеозаписи процесса показал, что после инициирования формируется, а затем начинает распространение вдоль засыпки яркая зона ($U=25$ см/с). После достижения фронтом левого торца засыпки на видеозаписи еще некоторое время наблюдается объемное свечение всего образца.

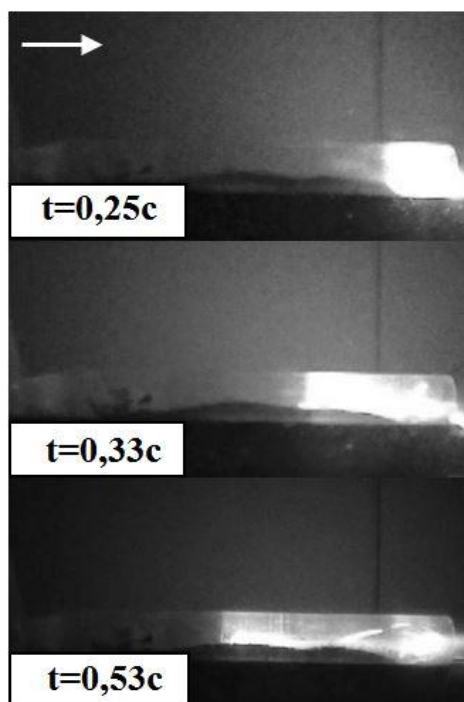


Рис. 3. Фотографии в различные моменты времени распространения фронта горения по образцу. Стрелкой обозначено направление потока газа

По внешнему виду сгоревший образец представлял собой оплавленный спек, геометрически соответствующий форме исходной порошковой смеси. На торце, прилегающем к кварцевой форме, был обнаружен оплавленный оксидный слой с четко видимой границей раздела, выше которой располагается металлический (рисунок 4). Вероятно, это объясняется реализацией хорошо известного эффекта инверсионного фазоразделения жидкофазных продуктов, имеющих различную плотность [4].



Рис. 4. Фотография поперечного разлома образца

Фазовый состав продукта определялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Cu-K α). Рентгенограмма продукта представлена на рисунке 5. Как видно из рисунка 5, в составе синтезированного материала основная фаза соответствует Al₃Ti. Также на рентгенограмме продукта присутствуют пики, соответствующие фазе Al₂O₃, и небольшой интенсивности не идентифицированные пики. Оценку количества идентифицированных фаз в составе продукта проводили, исходя из предположения о пропорциональности между количеством данной фазы и величиной интенсивности ее характеристического пика на дифрактограмме продукта. В результате проведенных анализов было установлено, что содержание в продукте фазы Al₂O₃ не превышает 5%. Такое небольшое количество оксидной фазы в составе продукта свидетельствует о том, что процесс взаимодействия с участием газовой фазы, как и ожидалось согласно [3], проходил в поверхностном режиме.

Суммируя полученные данные, механизм СВС-процесса можно представить следующим образом. Выделяющееся в поверхностном слое тепло преимущественно поступает от реакции $4Al+3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$. Вероятно, это объясняется большим сродством алюминия к кислороду по сравнению с титаном. В результате происходит обеднение шихтовой смеси алюминием. Поэтому, благодаря теплопередаче от донорной реакции, осуществляется сопряженная с ней акцепторная реакция $Ti+3Al \rightarrow TiAl_3$, а не

$Ti+4Al \rightarrow TiAl_3+Al$ (как можно было ожидать, исходя из состава исходной смеси). Далее, в процессе гравитационной сепарации, достигаются условия для инверсионного фазоразделения продуктов [4] донорной и акцепторной реакций: более легкая, – металлическая фаза ($\rho \approx 3,4 \text{ г/см}^3$) накапливается в верхнем, а оксидная ($\rho \approx 4,0 \text{ г/см}^3$) – в нижнем слое.

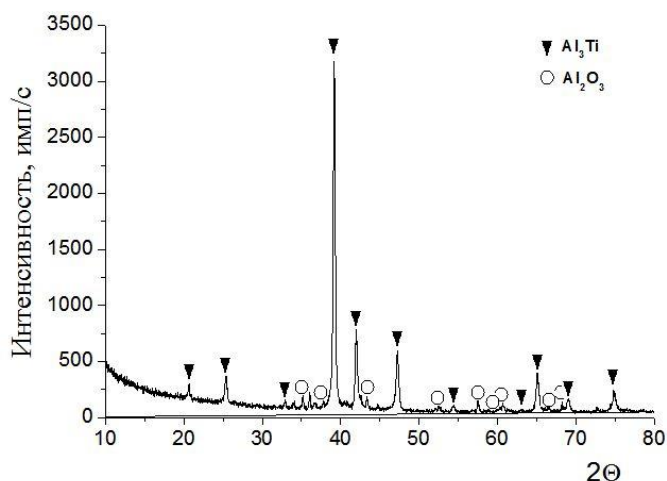


Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа продукта

Заключение

Осуществлен термически сопряженный процесс СВС в гибридной системе. Из элементной смеси в режиме горения синтезирован сплав алюминия с титаном. Полученные результаты показывают принципиальную возможность выбранного варианта термического сопряжения для получения методом СВС целевых продуктов посредством целевой слабоэкзотермической реакции.

Литература

- [1] А.Г. Мержанов, Доклады Академии наук, 434, 4, (2010) 489–492.
- [2] И.А. Студеникин, А.В. Линде, А.А. Кондаков, В.В. Грачев, А.Г. Мержанов, конф., ИСМАН, (2016) 118–123.
- [3] В.В. Грачев, А.В. Линде, Доклады Академии наук, 430,4, (2010) 502–505.
- [4] A.G. Merzhanov and V.I. Yukhvid, Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis, (1990) 1–23.

РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНОСТИ КАППА ФАЗ $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$ ($\text{Me}=\text{Fe},\text{Co},\text{Ni}$)

И.И.Чуев*¹, Д.Ю.Ковалев¹, С.В.Коновалихин¹, С.А.Гуда²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия

* ichuev@ism.ac.ru

В системах (Fe,Co,Ni)-W-C установлено существование тройных карбидов $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$, получивших название каппа фазы. Дифракционные исследования [1–6] показали, что структура к-фаз относится к гексагональной сингонии с пространственной группой – $\text{P}6_3/\text{mmc}$, тип металлической подрешетки – $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$, в которой тригонально-призматические (2c) и октаэдрические (6g) позиции заполнены атомами углерода (рисунок 1).

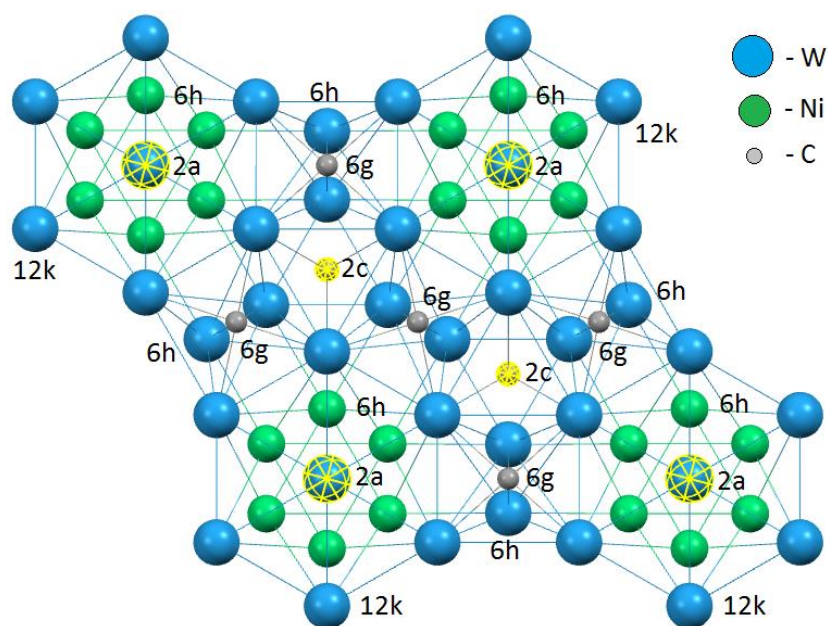


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры каппа-фазы вдоль гексагональной оси с

Сравнение структурных данных к-(Ni-W-C) свидетельствует о различии в объеме элементарной ячейки 414.87\AA^3 [6] < 419\AA^3 [3]. Следует отметить, что для сложных карбидов $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$, где $\text{Me}=\text{Fe},\text{Co},\text{Ni}$, характерна широкая область гомогенности и, соответственно, различия в объемах элементарной ячейки [2]. Структурные исследования соединений $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ [4] и $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$ [5] свидетельствуют о том, что, несмотря на уменьшение металлического радиуса Co по

сравнению с Fe, объем элементарной ячейки увеличивается 416.35\AA^3 [5] > 412.4\AA^3 [4]. Данная тенденция объяснялась разным характером статистической разупорядоченности в кристаллах каппа фаз [2, 4, 5]. В соединении $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ атомы W и Fe разупорядочены в позициях 2a и 6h, а атом C в позиции 2c обладает частичной заселенностью. В $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$ установлена лишь частичная заселенность атома C в позиции 2c, а позиции 2a и 6h полностью заселены атомами W. Таким образом, замещение атома W меньшим по размеру атомом Fe приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Учитывая, что металлы в ряду Fe, Co, Ni – соседи в периодической системе, и их металлические радиусы близки, можно было бы ожидать аналогию в их кристаллическом строении. Однако экспериментально наблюдается качественное различие в характере статистической разупорядоченности. Поэтому, представляется интересным исследовать наблюдаемое отличие теоретическими методами.

Квантовохимические расчеты проводились методом DFT на основании аддитивного подхода для представления кристаллической структуры со статистически разупорядоченными позициями. Кристаллическая структура каппа фазы представлялась как суперпозиция 4-х компонент $\text{Me}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ (1), $\text{Me}_3\text{W}_{10}\text{C}_3$ (2), $\text{Me}_4\text{W}_9\text{C}_4$ (3) and $\text{Me}_4\text{W}_9\text{C}_3$ (4) с заселенностью разупорядоченных позиций 2a и 2c равными 1 или 0. Вклад каждой из компонент определялся на основании рентгеноструктурных данных по заселенности разупорядоченных позиций и сравнивался с расчетными значениями энтальпии компонент (Таблица 1).

Близкие значения энтальпии образования компонент 1-4 ($H_{\text{среднее}} - H_{\text{мин(макс)}} < 0.02$ эв) для $\text{Me}=\text{Fe}$ правильно отражают экспериментально наблюдаемую тенденцию: почти равный вклад компонент 1-4. Расчетные данные для $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ [2, 4] $\Delta H(1) \sim \Delta H(2) \gg \Delta H(3), \Delta H(4)$ соответствуют преобладающему вкладу наиболее стабильных компонент 1 и 2.

Объем элементарной ячейки кристаллической структуры каппа фазы рассчитывался как средневзвешенное значений наиболее стабильных компонент. Наименьший объем ячейки, как и предполагалось, имеет структура 4, где атом W в позиции 2a замещен меньшим по размеру атомом Me, а позиция 2c не заселена углеродом. Интересно отметить, что для каждой компоненты 1-4 в ряду $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ объем меняется немонотонно и имеет минимум для $\text{Me}=\text{Co}$ (рисунок 2), хотя по структурным данным для $\text{Me}=\text{Co}$ объем ячейки максимален. Это связано с тем, что вклады структур 1 и 2 с большими объемами для $\text{Me}=\text{Co}$ максимальны.

Таблица 1. Данные DFT расчетов

No	Компонента	a, Å	c, Å	V, Å ³	E _{cell} , эВ	ΔH _i , эВ/атом
1	Fe ₃ W ₁₀ C ₄	7.823	7.800	413.42	-402.83	-0.42
2	Fe ₃ W ₁₀ C ₃	7.787	7.815	410.43	-383.46	-0.43
3	Fe ₄ W ₉ C ₄	7.713	7.793	401.55	-392.41	-0.41
4	Fe ₄ W ₉ C ₃	7.699	7.791	399.96	-373.10	-0.42
1	Co ₃ W ₁₀ C ₄	7.822	7.799	413.18	-397.12	-0.41
2	Co ₃ W ₁₀ C ₃	7.770	7.821	408.90	-377.91	-0.42
3	Co ₄ W ₉ C ₄	7.719	7.768	400.35	-383.17	-0.35
4	Co ₄ W ₉ C ₃	7.697	7.779	399.07	-363.50	-0.34
1	Ni ₃ W ₁₀ C ₄	7.823	7.800	413.39	-387.86	-0.38
2	Ni ₃ W ₁₀ C ₃	7.775	7.837	410.22	-368.51	-0.38
3	Ni ₄ W ₉ C ₄	7.752	7.749	403.25	-371.19	-0.32
4	Ni ₄ W ₉ C ₃	7.719	7.767	400.76	-351.16	-0.29

a, c – параметры элементарной ячейки, V- объем элементарной ячейки, E_{cell}- энергия элементарной ячейки, ΔH_i – энтальпия образования i-компоненты.

Данные расчетов правильно отражают немонотонное изменение объема в ряду Fe, Co, Ni (рисунок 2). Если же использовать данные [6], то объем ячейки для Me = Ni больше, чем для Me = Co. Такие же результаты можно получить, если заменить структуру 3 на 2, тогда с теми же величинами заселенности мы получим меньшее значение объема (точки V_{calc} [6], рисунок 2).

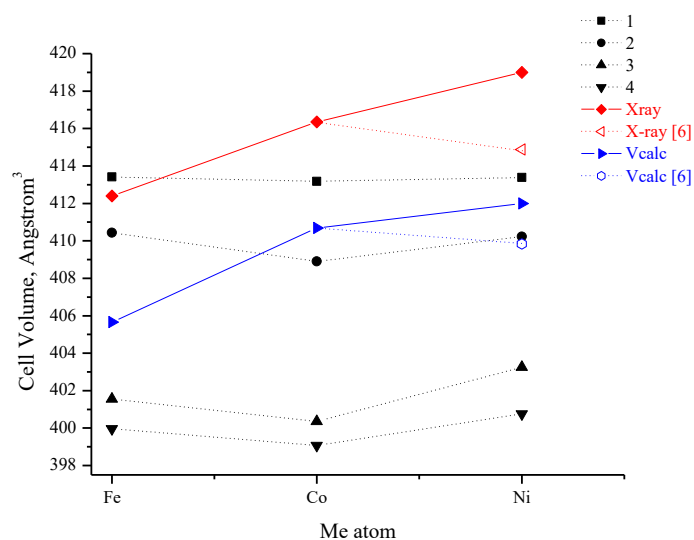


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки капта-фазы Me_{3+x}W_{10-x}C_{3+y} в ряду Fe, Co, Ni

Для $Me = Ni$ получены различные структурные данные с объемом элементарной ячейки 419 [2] и 414.87 [6]. Полученные расчетные данные указывают на то, что если в образовании κ -фазы принимают участие наиболее стабильные структуры 1 и 2, то характер статистической разупорядоченности κ -(Ni-W-C) [2] аналогичен κ -(Co-W-C) [4].

Что касается структурных данных $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ [6], то данная структура, в отличие от данных [2], является суперпозицией компонент 1 и 3, причем 3 менее стабильна, чем 2. В данном случае следует обратить внимание на различие в условиях образования соединений. Для κ -(Ni-W-C) [2] – это длительная изотермическая выдержка расплава, тогда как образование кристаллической фазы $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ происходило при саморапространяющемся высокотемпературном синтезе за несколько минут. Очевидно, что важную роль в формировании структуры играет кинетический фактор.

Для оценки кинетического фактора в расплаве предлагается использовать кластерную модель [7]. Тогда при охлаждении расплава на начальном этапе в процессе кристаллизации могут участвовать не только атомы, а также их кластеры. Анализ кристаллического строения (рисунок 1) свидетельствует о том, что в построении кристалла могут участвовать кластеры Ni_n ($n=3, 4$). Из литературы [8] известно, что более стабильными являются кластеры Ni_4 . Именно такая группа атомов Ni_4 предопределяет преимущественное образование структуры 3 или 4 в кристаллах соединений [6], где наблюдается статистическая разупорядоченность атомов W и Me в позиции 2a (рисунок 3).

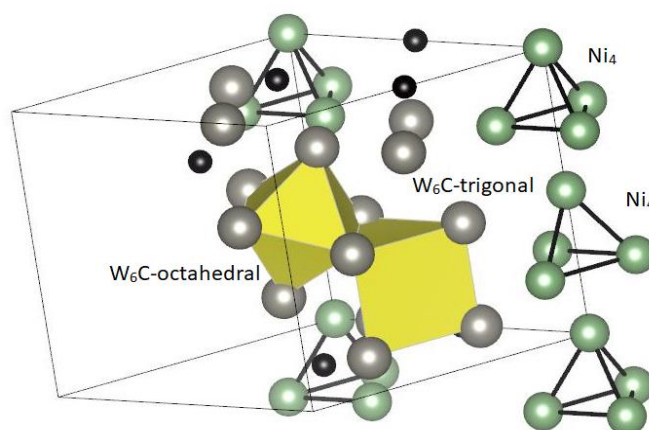


Рис. 3. «Строительные» блоки кристаллической структуры каппа-фазы

Для атома С в позиции 2с следует обратить внимание на два факта. Во-первых, в структуре $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ присутствует два различных атома углерода в октаэдрической (6g) и тригонально-призматической (2с) координации. Во-вторых, в продукте кристаллизации присутствуют две фазы WC (82 масс %) и W_2C (3.5 масс %) [6]. При этом, как было отмечено в [5], в кристаллах этих фаз углерод имеет аналогичную координацию: в W_2C – октаэдрическую, а в WC – тригонально-призматическую. Подобная структурная аналогия может свидетельствовать о существовании в расплаве кластеров W_6C , которые являются строительными блоками при кристаллизации. Структурные данные указывают на то, что расстояние W-C в 6g позиции близко по величине к расстояниям в структуре W_2C . В позиции 2с расстояния W-C заметно отличаются от данных для WC структуры. Это может быть связано с тем, что октаэдрическая конфигурация W_6C кластера является наиболее устойчивой. При этом высокое содержание WC – 82 масс.% по сравнению с 14.5 масс.% $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ и 3.5 масс.% W_2C говорит о присутствии большого количества кластеров с тригонально-призматической координацией С, которые могут участвовать в образовании к-фазы.

Характер статистической разупорядоченности в кристалле каппа фазы зависит от относительной стабильности составляющей ее компонент. Данные расчетов указывают на то, что для Me=Fe энтальпия образования компонент 1 – 4 практически не изменяется, в то же время при замещении атома Fe на Co или Ni уменьшается стабильность компонент 3 и 4 относительно 1 и 2. Таким образом, вероятность образования кристаллических структур k-(Co, Ni-W-C) с разупорядоченной позицией 2a (W+Me) существенно понижается. Исследование электронной структуры 1-4 свидетельствует о том, что уменьшение стабильности компонент 3, 4 в ряду Fe-Co-Ni коррелирует с уменьшением порядка связей Me-Me, что отражается в соответствующем увеличении длины связи (Fe-Fe=2.42 Å, Co-C =2.46 Å, Ni-Ni=2.55 Å).

Литература

- [1] P. Rautala and J. T. Norton Trans, AIME, 194, (1952), p. 1045.
- [2] A. Harsta and S. Rundqvist, J. Solid State Chem, 70, (1987) 210–218.
- [3] K. Kuo, J. Iron Steel Inst., 173, (1953) 363.
- [4] A. Harsta, S. Rundqvist, and J.O. Thomas J. Solid State Chem, 49, (1983) 118.
- [5] A. Harsta, T. Johansson, S. Rundqvist and J.O. Thomas, Acta Chem. Scand. Ser., ser. A, 31, (1977) 260.
- [6] С.В. Коновалихин, Н.Ю. Хоменко, И.И. Чуев, С.А.Гуда, Д.Ю. Ковалев, Неорганические материалы. Отправлено в редакцию.
- [7] Joo-Hwan Han, Doh-Yeon Kim, Acta Materialia, 51(18), (2003) 5439–5445.
- [8] S. Goel, and A. E. Masunov Journal of Molecular Modeling 18(2), (2011) 783–790.

БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В УСЛОВИЯХ ГРАВИТАЦИОННОГО СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

К.Г. Шкадинский¹, Н.И. Озерковская², П.М. Кришеник²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* shkad@icp.ac.ru

В качестве ориентира будем рассматривать расплав алюмотермической смеси $3\text{NiO}+2\text{Al} \xrightarrow{w, \varrho} 3\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$. Предполагаем, что выделяющийся при высокотермической диссоциации NiO кислород «мгновенно» взаимодействует и полностью потребляется Al. При высоких температурах во фронте горения компоненты металлов и керамики находятся в подвижном состоянии и экзотермически химически реагируют. При интенсивном объёмном силовом воздействии (гравитация, воздействие центробежных сил) наблюдаются сепарационные процессы металла и керамики (шлака). Мы получаем разделенные конечные продукты (металл + керамика), структура которых может регулироваться уровнем силового воздействия (скоростью вращения центрифуги). Подобная технология используется при получении функционально-градиентных материалов или процессов наплавки.

Отметим, что подобные фронтальные процессы протекают в экстремальных условиях, когда прямое экспериментальное исследование затруднено. Динамику экзотермического химического взаимодействия с учётом конвективного массопереноса компонентов расплава целесообразно исследовать методами математического моделирования, опираясь на фундаментальные законы физики и макрокинетики химического превращения. Математическая модель отражает законы сохранения массы, импульса и энергии; уравнений состояния многокомпонентной смеси среды и законы химической макрокинетики. Здесь возникают проблемы анализа нелинейных систем дифференциальных уравнений в частных производных и их решений. Данная статья посвящена исследованию комплекса возникающих проблем.

Математическая модель химического превращения в смесевой среде должна включать законы сохранения масс для всех реагирующих компонентов. В данном случае, мы будем предполагать существование «лимитирующего» процесса диссоциации NiO со скоростью $W = k_0 v_{NiO} \exp(-E/RT)$, который ведет химическое взаимодействие. Здесь k_0 – константа, v_{NiO} – удельный объем NiO (аналог концентрации NiO в смесевом составе), T – текущая температура среды (для простоты, будем рассматривать приближенное одготемпературное описание).

$$\frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}} \left[\frac{\partial v_{NiO}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO} v_{NiO})}{\partial x} \right] = -3W \frac{\rho_{NiO}^0}{\mu_{NiO}}; \quad (1)$$

$$\frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}} \left[\frac{\partial v_{Al2O3}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al2O3} v_{Al2O3})}{\partial x} \right] = W \frac{\rho_{Al2O3}^0}{\mu_{Al2O3}}; \quad (2)$$

$$\frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}} \left[\frac{\partial v_{Al}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al} v_{Al})}{\partial x} \right] = -2W \frac{\rho_{Al}^0}{\mu_{Al}}; \quad (3)$$

$$\frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}} \left[\frac{\partial v_{Ni}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Ni} v_{Ni})}{\partial x} \right] = 3W \frac{\rho_{Ni}^0}{\mu_{Ni}}; \quad (4)$$

$$v_{NiO} + v_{Al2O3} = v_C; \quad v_{NiO} = v_{Al2O3} = v_C; \quad v_{Al} + v_{Ni} = v_M; \quad v_{Al} = v_{Ni} = v_M;$$

Здесь v_C – удельный объем керамики, v_M – удельный объем металла, v_C и v_M – их скорости, μ_i – молекулярная масса $i^{ой}$ компоненты. Предполагается хорошая адгезия между компонентами керамики и между компонентами металлов. Соответственно рассматривается упрощенное строение смесевой среды, она предполагается двухскоростной эмульсией (расплав керамики и металла). Здесь ρ_i^0 – обозначает истинную плотность $i^{ой}$ компоненты, компоненты предполагаются несжимаемыми жидкостями. Учитывая уравнения (1–4) и предполагая среду сплошной (не формируются газовые полости) получим следующие соотношения:

$$v_{NiO} + v_{Al2O3} + v_{Al} + v_{Ni} = 1; \quad (5)$$

$$\partial(v_C v_C + v_M v_M) / \partial x = -W; \quad (6)$$

Отдельно суммируем для керамики и металла:

$$\frac{\partial v_C}{\partial t} + \frac{\partial(v_C v_C)}{\partial x} = -2W; \quad (7)$$

$$\frac{\partial v_M}{\partial t} + \frac{\partial(v_M v_M)}{\partial x} = W; \quad (8)$$

Сохраним первое уравнение (1), как уравнение, определяющее макрокинетику химического взаимодействия:

$$\frac{\partial v_{NiO}}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO}v_C)}{\partial x} = -3k_0 v_{NiO} \exp(-E/RT); \quad (9)$$

Законы сохранения импульса (10-13) :

$$\rho_{NiO}^0 \left[\frac{\partial(v_{NiO}v_{NiO})}{\partial t} + \frac{\partial(v_{NiO}v_{NiO}^2)}{\partial x} \right] + v_{NiO} \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_{NiO}^0 v_{NiO} g + a_{CM}^{NiO} (v_M - v_C) - 3W\rho_{NiO}^0 v_C; \quad (10)$$

В данном уравнении учтены основные силовые воздействия. Первое слагаемое в правой части уравнения – это объёмные силы гравитационного воздействия (или центробежные силы). Второе слагаемое – это силы вязкого трения из-за разнородного движения керамики и металла, третье – потери импульса, обусловленные массообменом из керамики в металл. В левой части включена сила, обусловленная наличием градиента давления. Силовое воздействие можно дополнить силами, обусловленными собственной вязкостью расплава NiO, силами трения расплава с корпусом реактора. Для остальных компонент смеси законы сохранения импульса выписываются по той же схеме.

$$\rho_{Al2O3}^0 \left[\frac{\partial(v_{Al2O3}v_C)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al2O3}v_C^2)}{\partial x} \right] + v_{Al2O3} \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_{Al2O3}^0 v_{Al2O3} g + a_{CM}^{Al2O3} (v_M - v_C) + W\rho_{Al2O3}^0 v_M; \quad (11)$$

$$\rho_{Al}^0 \left[\frac{\partial(v_{Al}v_M)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Al}v_M^2)}{\partial x} \right] + v_{Al} \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_{Al}^0 v_{Al} g + a_{CM}^{Al} (v_C - v_M) - 2W\rho_{Al}^0 v_M; \quad (12)$$

$$\rho_{Ni}^0 \left[\frac{\partial(v_{Ni}v_M)}{\partial t} + \frac{\partial(v_{Ni}v_M^2)}{\partial x} \right] + v_{Ni} \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_{Ni}^0 v_{Ni} g + a_{CM}^{Ni} (v_C - v_M) + 3W\rho_{Ni}^0 v_C; \quad (13)$$

Учитывая законы сохранения массы можно упростить выражения для законов сохранения импульса керамики и металла (их смысл отражает закон Ньютона – масса, умноженная на ускорение, равна действующим силам).

$$\rho_C \left[\frac{\partial v_C}{\partial t} + v_C \frac{\partial v_C}{\partial x} \right] + v_C \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_C g + a_{CM} (v_M - v_C) + 2\rho_{Al}^0 W (v_M - v_C); \quad (14)$$

$$\rho_M \left[\frac{\partial v_M}{\partial t} + v_M \frac{\partial v_M}{\partial x} \right] + v_M \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_M g - a_{CM} (v_M - v_C) + 3\rho_{Ni}^0 W (v_C - v_M); \quad (15)$$

Предположение о несжимаемости компонент эмульсии соответствует гипотезе о больших скоростях распространения звуковых возмущений. Рассматриваемые нами скорости v_C и v_M существенно меньше скорости звука. В этих условиях целесообразно рассматривать сумму уравнений (14–15) в квазистационарном состоянии, пренебрегая процессами установления (ускорением, субстациональными производными от скоростей).

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -(\rho_C + \rho_M)g + (2\rho_{Al}^0 - 3\rho_{Ni}^0)W(v_M - v_C) \quad (16)$$

Это уравнение описывает гравитационное давление (или центробежные силы) в квазистационарном приближении. Здесь имеется возможность учесть силы трения о боковые стенки реактора и силы, обусловленные собственной вязкостью расплава. Следующее уравнение получается исключением градиента давления в системе (14, 15), что позволяет исключить большие силы, аккуратно определять малые и более точно вычислять малые скорости v_C и v_M .

$$0 = (v_C\rho_M - v_M\rho_C)g + (v_M + v_C)a_{CM}(v_M - v_C) + (2\rho_{Al}^0 + 3\rho_{Ni}^0)W(v_M - v_C). \quad (17)$$

Мы получили существенно более простые уравнения (6) и (17) для определения скоростей движения керамики и металла.

Замыкают математическую модель законы сохранения энергии взаимодействующих компонент. В принципе их температуры могут быть разные, можно рассматривать двухтемпературную модель (для керамики и металла). В данном случае, для простоты, мы рассмотрим однотемпературное приближение. Оно реализуется в условиях сильного теплообмена между компонентами (например, при малом размере капель в эмульсии).

$$(c_C\rho_C + c_M\rho_M)\frac{\partial T}{\partial t} + (c_C\rho_C v_C + c_M\rho_M v_M)\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(\lambda_C v_C + \lambda_M v_M)\frac{\partial T}{\partial x} \right] + \alpha(T - T_0) + QW. \quad (18)$$

Здесь учтён конвективный теплообмен, теплопотери и химическое тепловыделение. Напомним, что гравитационные силы в модели могут быть заменены центробежными, если мы будем моделировать процессы горения в реакторе, помещённом в центрифугу.

Выводы

Мы стремились разработать простейшую модель безгазового горения для подвижных сред (эмульсий, расплавов и др.), которая позволяет оценить роль сепарационных процессов на фронт горения (структуру фронта, скорость его

распространения, компонентный состав). Отметим, что экспериментально подобные процессы наблюдают, используя для исходных сред порошковые смесевые составы. В зоне прогрева во фронте горения компоненты состава плавятся и мы имеем дело с расплавами (высокотемпературными эмульсиями). Однако, у таких составов из-за достаточно высокой пористости неизбежно возникает газовая подвижная компонента, которая существенно усложняет как динамику процесса (разбрызгивание), так и модель для её описания. Заманчиво экспериментально рассмотреть «сплошную» смесевую среду, например сэндвичный пакет из фольги для разных компонент. Возможно, на данном пути удастся получить более плотную упаковку компонент. Инициировать горение можно как вдоль, так и поперёк, учитывая анизотропию созданной смесевой среды. Формулируя математическую модель, мы видим, что в неё входят нелинейные сингулярные дифференциальные уравнения в частных производных. Такие системы уравнений в математической литературе называются «жёсткими» из-за сложности анализа их решений даже численными методами. Проведенные в предлагаемой статье исследования и упрощения модели указывают на возможность их численного решения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00088.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ TiB_2-CrB И ZrB_2-CrB , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.В. Щербаков*, В.А. Щербаков, С.Г. Вадченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* ismandrew@ism.ac.ru

Высокотемпературные композиты являются перспективными материалами для создания изделий с высоким ресурсом работы при высокой температуре и в условиях абразивного или эрозионного износа. Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов на основе тугоплавких диборидов титана (TiB_2) и циркония (ZrB_2) с керамической связкой из монобрида хрома (CrB) методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Особенностью метода является то, что исследуемый образец, спрессованный из реакционной гетерогенной смеси порошков, нагревается под давлением прямым пропусканием электрического тока до воспламенения.

В данном методе в одну стадию осуществляется синтез и консолидация тугоплавкого материала. Высокая эффективность метода обусловлена сокращением промежуточных стадий синтеза и измельчением до субмикронного размера отдельных тугоплавких соединений. Принципиальная новизна метода заключается в том, что дополнительный электрический нагрев обеспечит тепловой режим получения композитов с минимальной остаточной пористостью и высоким содержанием керамической связки.

Для получения композитов с однородной микроструктурой проводили механическое активирование гетерогенной конденсированной смеси, которое сопровождается разрушением оксидных пленок, накоплением дефектов кристаллической структуры и измельчением частиц, что приводит к увеличению удельной площади поверхности смеси и более однородному перемешиванию компонентов. При механической активации увеличивается реакционная способность гетерогенной конденсированной смеси.

Целью работы являются исследования влияния механического активирования на закономерности ЭТВ и формирование микроструктуры композитов TiB_2-CrV и ZrB_2-CrV .

На рисунке 1 представлены зависимости изменения электрических параметров: напряжения (а), тока (б) и относительного сопротивления (в) образца в ходе ЭТВ смесей $Ti+Cr+V$ (1,2) и $Zr+Cr+V$ (3,4) массой 20 г без механической активации (2,4) и с механической активацией (1,3).

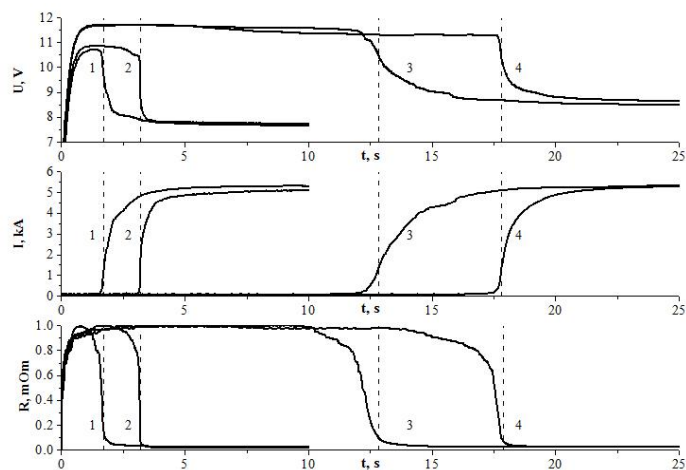


Рис. 1. Зависимости изменения электрического напряжения, электрического тока и относительного электрического сопротивления образца в ходе ЭТВ смесей $Ti+Cr+V$ (1, 2) и $Zr+Cr+V$ (3, 4) без механической активации (2, 4) и с механической активацией (1, 3)

Электротепловой взрыв (ЭТВ) включает стадии предвзрывного нагрева, теплового взрыва и пост процессы. На стадии предвзрывного нагрева электрические параметры практически не изменяются. На стадии теплового взрыва происходит резкое уменьшение электрического напряжения, относительного сопротивления и увеличение электрического тока образца. Это связано с тем, что при быстропротекающем экзотермическом взаимодействии увеличивается площадь контактной поверхности реагентов. Электрические параметры после окончания экзотермического превращения практически не изменяются. При механическом активировании смесей происходит существенное уменьшение времени предвзрывного нагрева, что указывает на увеличение реакционной способности гетерогенной конденсированной смеси. Времена предвзрывного нагрева не активированных смесей $Ti+Cr+V$ и $Zr+Cr+V$ составили 3,2 и 25,8 секунд, а активированных – 1,7 и 12,8 секунд соответственно.

На рисунке 2 показаны микроструктуры СВС-композитов $TiB_2-70CrV$ (а, б) и $ZrB_2-70CrV$ (в, г), полученных ЭТВ гетерогенных смесей без использования

механической активации (а, в) и с механической активацией (б, г). Видно, что композиты, полученные без механической активации, имеют неоднородную структуру, а с механической активацией – однородную. Показано, что в ходе экзотермического взаимодействия в системе Ti–Cr–B образуются тугоплавкие соединения TiB₂ и CrB, а в системе Zr–Cr–B – ZrB₂ и CrB. Композит TiB₂–70CrB содержит зерна дисперсной фазы размером до 5 мкм, а композит ZrB₂–70CrB – зерна ZrB₂ в виде пластин толщиной менее 1 мкм и длиной до 50 мкм.

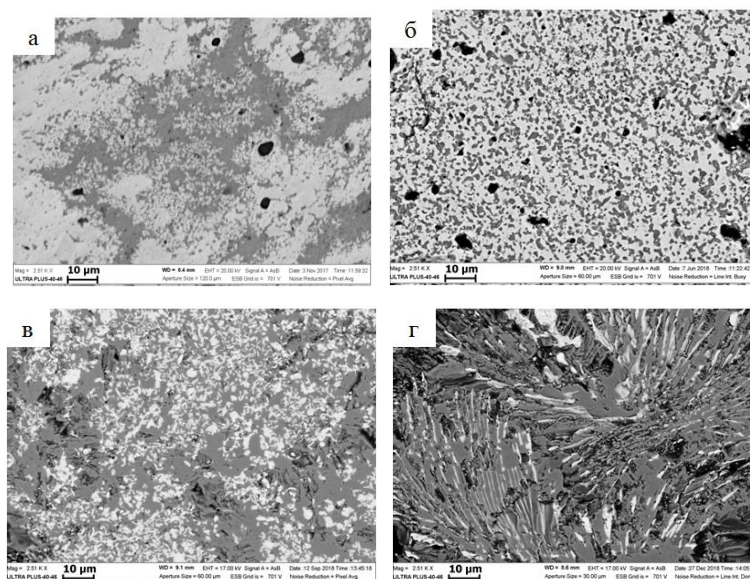


Рис. 2. Микроструктуры СВС-композитов TiB₂–70CrB (а, б) и ZrB₂–70CrB (в, г), полученных ЭТВ гетерогенных смесей без механической активации (а, в) и с механической активацией (б, г).

Работа выполнена с использованием оборудования распределенного центра коллективного пользования (РЦКП) ИСМАН.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TaC–ZrC

В.А. Щербаков*, А.Н. Грядун, С.Г. Вадченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*vladimir@ism.ac.ru

Ультратугоплавкий композит с температурой плавления $\approx 4000^\circ\text{C}$, синтезированный на основе системы TaC–ZrC [1], представляет интерес для использования в аэрокосмической отрасли для производства изделий, обладающих большим ресурсом работы при высокой температуре в условиях эрозионного износа.

Композиты получали многостадийными способами, включающими стадии синтеза порошков тугоплавких соединений TaC и ZrC, измельчение до микронного размера частиц, синтез сложных карбидов (Ta_4ZrC_5), повторное их измельчение и последующее спекание или горячее прессование. С целью уменьшения температуры спекания однофазные нанокристаллические порошки сложных карбидов получали золь-гель методом [2].

Порошки однофазных композитов Ta_4ZrC_5 получены самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) с использованием смеси порошков тантала, циркония и сажи, механически активированной в течение 5 минут в шаровой мельнице [3]. После измельчения продукта СВС ультратугоплавкие композиты консолидировали электроискровым спеканием.

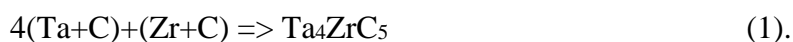
Недостатками описанных выше методов получения ультратугоплавких материалов является многостадийность процесса, высокие затраты электроэнергии, низкая производительность.

В ИСМАН разработан эффективный метод, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. В настоящей работе с помощью данного метода впервые в одну стадию получен ультратугоплавкий композит Ta_4ZrC_5 . Осуществление экзотермического синтеза и консолидации ультратугоплавкого композита в одну технологическую стадию позволило исключить длительные

(многочасовые) промежуточных стадии получения и измельчение тугоплавких соединений.

Целью работы является исследование возможности получения однофазного ультратугоплавкого композита Ta_4ZrC_5 одностадийным методом, сочетающим ЭТВ гетерогенной смеси порошков тантала, циркония и сажи, и консолидацию целевого продукта в условиях квазиизостатического сжатия.

Экзотермическую реакцию синтеза ультратугоплавкого композита проводили по схеме:



Реакционные смеси готовили из порошков тантала (марки ТаПМ) циркония (марки ПЦрК-1), и углерода (марки П804-Т). Смесь смешивали в планетарном активаторе АГО-2С при ускорении 90 g. Механическую активацию порошков проводили в две стадии. На первой производили активированное смешение порошков тантала и циркония в течение от 0 до 30 минут. На второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут.

Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой $h=12$ мм и диаметром $d=15$ мм до относительной плотности 0,5. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму. Лабораторная установка для синтеза ультратугоплавкого композита методом ЭТВ под давлением подробно описана в [4]. В экспериментах исследуемый образец сжимали давлением 100 МПа и нагревали джоулевым теплом до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3» с использованием монохроматического $Cr-K\alpha$ излучения, компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Для исследования использовали шлифы синтезированных образцов.

На рисунке 1 представлена микроструктура композита Ta_4ZrC_5 , полученного при ЭТВ механически активированной смеси. Видно, что в ходе ЭТВ сформировался однофазный композит Ta_4ZrC_5 с размером частиц 2–3 мкм. Однофазный состав

компози́та Ta_4ZrC_5 подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 2).

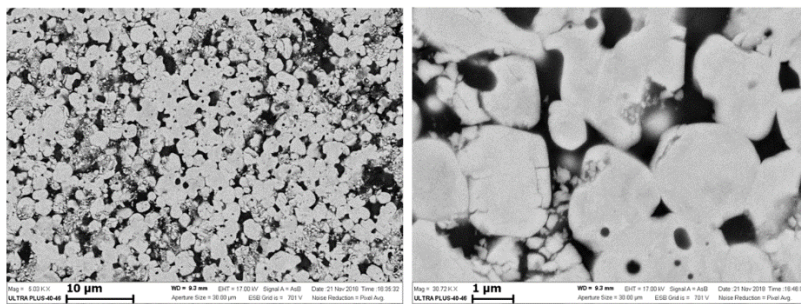


Рис. 1. Микроструктура компози́та Ta_4ZrC_5 , полученного при ЭТВ активированной смеси порошков

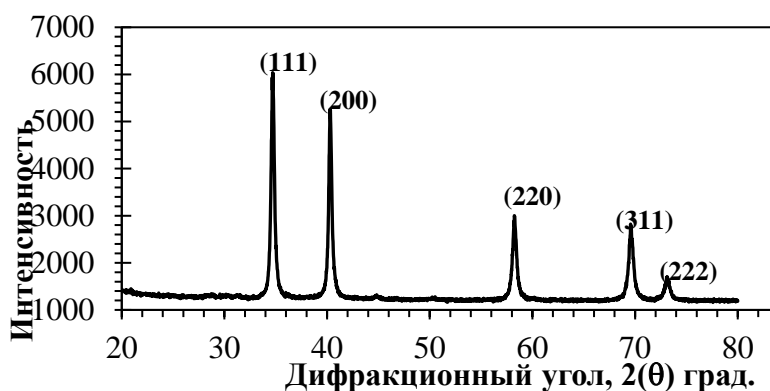


Рис. 2. Дифрактограмма компози́та Ta_4ZrC_5 , полученного при ЭТВ механически активированной смеси порошков

Таким образом, разработан эффективный одностадийный метод, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия, с помощью которого синтезирован ультратугоплавкий композит Ta_4ZrC_5 . Условием синтеза однофазного компози́та является использование смеси порошков тантала, циркония и углерода, механически активированной в две стадии: на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и циркония в течение 20 минут, на второй – добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут. В ходе ЭТВ под давлением 100 МПа сформировался однофазный композит Ta_4ZrC_5 с размером частиц 2–3 мкм. Остаточная пористость ультратугоплавкого компози́та – 8–10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01085 А) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература

- [1] C. Agte, H. Alterthum, Systems of high-melting carbides: Contributions to the problem carbon fusion, *Technical Physics*, 11(6), (1930) 182–191.
- [2] Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко и др. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония Ta_4ZrC_5 и тантала-гафния Ta_4HfC_5 через золь-гель технику, *Журн. неорганич. хим.*, 56(11), (2011) 1763–1769.
- [3] E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina et al., Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures, *Ceram. Int.*, 41(7), (2015) 8885–8893.
- 4. В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, М.И. Алымов, В.Ю. Баринков, И.Д. Ковалев, Т.Д. Маликина, А.И. Альхименок, Получение композитов TiB_2-CrB методом электротеплового взрыва под давлением, *Фундаментальные исследования*, 2, (2018) 39–45.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВС-ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ Ta-Ni-Al

А.С. Щукин*, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалёв, А.Е. Сычёв

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*shchukin@ism.ac.ru

Известно о существовании трех тройных соединений в системе Ta-Ni-Al [1]: TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса), TaNi₂Al (τ_2 -фаза Геслера), TaNi₆Al (τ_3 -фаза или π по [2]) и теоретической возможности существования фаз: Ta₅Ni₂Al₃, TaNiAl₂, Ta₅₅Ni₁₀Al₃₅ [3–5], что в настоящее время не нашло экспериментального подтверждения [6]. В работе [7] при исследовании взаимодействия в системе Ta-Ni-Al в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) было показано формирование τ_1 -фазы Лавеса TaNiAl в промежуточном слое между NiAl и Ta. Так же был обнаружен тонкий промежуточный слой, близкий по составу к фазе Ta₅Ni₂Al₃, который формируется между Ta и TaNiAl. Толщина слоя содержащего предположительную фазу Ta₅Ni₂Al₃ составляет $1\div 2$ мкм, что не позволило определить её кристаллическую структуру методом рентгенофазового анализа (РФА).

Эксперименты проводили в среде Ag при давлении 1 атм, прессованный образец состава 5Ta-2Ni-3Al (ат. %) массой 50 г помещали между двух нагревательных элементов, нагрев осуществляли со скоростью около 70 град/мин. Образцы размером 2×2×2 мм, полученные методом СВС, переплавляли в вакууме в течение 10 мин. при температуре около 3000°C. РФА продуктов СВС проводили на дифрактометре ДРОН-3М на излучении CuK α в интервале углов $2\theta=10^\circ-100^\circ$ с шагом съёмки 0,02°, экспозицией 2 секунды при 293 К. Микроструктуру синтезированного материала исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT Oxford Instruments.

Реакционная смесь состава 5Ta-2Ni-3Al (ат. %) является слабоэзотермической и для проведения СВС требует предварительного нагрева всего реакционного образца. Инициирование реакции было зафиксировано при температуре около 480°C. Максимальная зафиксированная температура образцов при протекании СВС-реакции

достигала 750°C. Микроструктурные исследования и ЭДА показали, что синтезированные образцы имеют высокую пористость, содержат значительное количество непрореагировавшего Ta и интерметаллидные фазы: TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса нестехиометрического состава) и NiAl. На границе между недореагировавшими частицами Ta и фазой TaNiAl обнаружен промежуточный слой толщиной около 1÷2 мкм с усреднённым составом Ta₅₁Ni₂₀Al₂₉ (рисунок 1а). РФА измельчённого СВС-продукта показал, что в составе присутствуют фазы TaNiAl (τ_1 -фаза Лавеса), NiAl, Ni₂Al₃ и Ta (рисунок 1б).

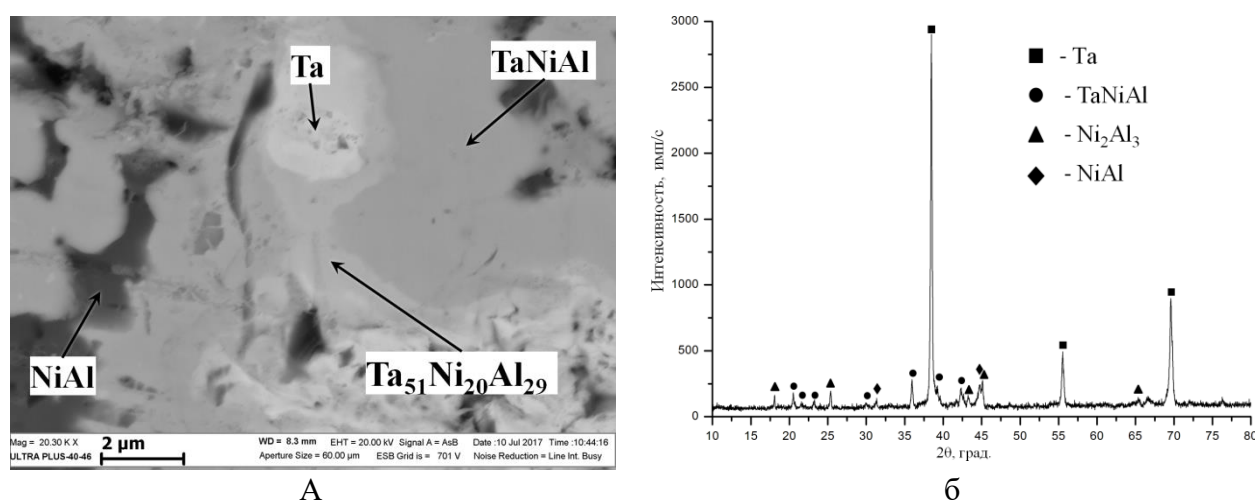


Рис. 1. Микроструктура (а) и РФА (б) СВС-продукта состава 5Ta-2Ni-3Al

Образцы, полученные методом СВС, были подвергнуты высокотемпературной переплавке при температуре около 3000°C. Исследование микроструктуры выявило значительные изменения в структуре и фазовом составе переплавленных образцов. Наблюдается практически полное растворение исходных частиц Ta в матрице. Анализ микроструктуры материала показал наличие трёх структурных составляющих (фаз) с усредненным составом (рисунок 2а и таблица 1):

1. Ta₈₅Ni₇Al₈, в виде зёрен, дендритов и тонких слоёв (точки 1–4 на рисунке 2а);
2. Ta₅₂Ni₂₀Al₂₈, в виде дендритов (точки 5–10 на рисунке 2а);
3. Ta₅₃Ni₂₅Al₂₂, в виде слоевых структурных составляющих (точки 11–16 на рисунке 2а).

РФА переплавленного образца показал сложную дифракционную картину и указывает на наличие нескольких фаз в синтезированном материале (рисунок 2б). Полученный набор дифракционных линий не совпадает ни с одним из известных соединений в рассматриваемой системе, информация о которых приведена в базах

рентгеноструктурных данных поликристаллов (PDF-2) и неорганических монокристаллов (ICSD).

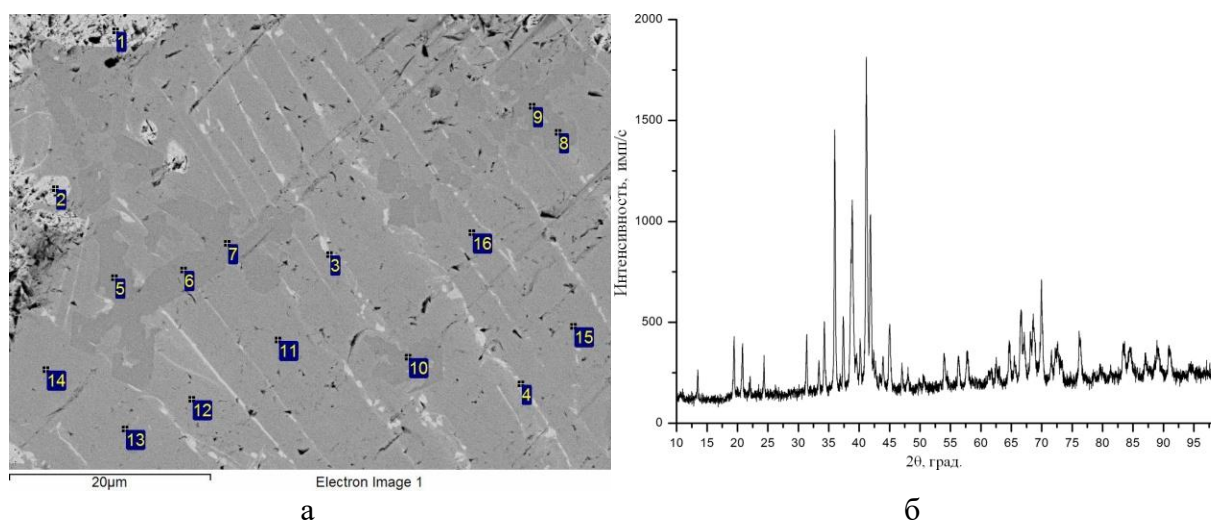


Рис. 2. Микроструктура (а) и РФА (б) переплавленного образца

Таблица 1. Данные энергодисперсионного микроанализа (ат. %) для рисунка 2а.

	Фаза 1				Фаза 2						Фаза 3					
Точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ta	89,2	88,4	85,7	78,5	51,7	51,7	52,6	52,3	51,1	52,6	52,3	53,8	52,1	51,8	52,0	53,5
Ni	2,1	3,8	7,5	12,9	20,3	20,7	20,7	19,2	20,7	19,8	25,0	26,8	25,3	24,6	25,6	23,9
Al	8,7	7,8	6,8	8,6	28,0	27,6	26,7	28,5	28,2	27,6	22,7	19,4	22,6	23,6	22,4	22,6

Рентгеноструктурное исследование проводили исходя из предположения, что структура неидентифицированных фаз может быть подобна кристаллической структуре двойных соединений интерметаллидных систем Ta-Al и Ta-Ni. РФА показал, что дифракционные линии можно идентифицировать как линии трёх соединений: μ -фазы $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ (пр.гр. $R\bar{3}m$) [8], τ_4 -фазы Ti_2Ni (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) [9] и σ -фазы $Ta_{2,84}Al_{0,91}$ (пр.гр. $P4_2/mnm$) [10] с отличающимися параметрами элементарной ячейки при сохранении структурного типа. Вероятно, изменение метрики ячейки фаз связано с наличием в структуре атомов Al для μ и τ_4 фаз, и Ni для σ -фазы. Уточнение методом Ритвельда показало, что параметры ячейки всех трёх фаз имеют большее значение по сравнению с соответствующими двойными интерметаллидными соединениями (таблица 2).

Таблица 2. Кристаллографические данные фаз исследуемого вещества

	μ -фаза		τ_4 -фаза		σ -фаза	
Пр. группа	$R\bar{3}m$ (№166)		$Fd\bar{3}m$ (№227)		$P4_2/mnm$ (№136)	
Параметр	$Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ [8]	Ta_6Ni_6Al	Ti_2Ni [9]	$Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$	$Ta_{2,84}Al_{0,91}$ [10]	Ta_3Al
$a, \text{Å}$	4,921(40)	4,9917(1)	11,3193(3)	11,4105(4)	10,014(1)	10,235(1)
$b, \text{Å}$	4,921(4)	4,9917(1)	11,3193(3)	11,4105(4)	10,014(1)	10,235(1)
$c, \text{Å}$	26,905(2)	27,424(2)	11,3193(3)	11,4105(4)	5,211(1)	5,159(2)
$V, \text{Å}^3$	564,3	591,76(6)	1450,3	1485,7(2)	522,56	540,4(3)
PDF2 Card	00-015-0270		01-072-0442		01-076-3638	

Радиусы атомов Al (1,29 Å) больше, чем у атомов Ni (1,20 Å), и меньше, чем у атомов Ta (1,42 Å) [11], следовательно увеличение метрики ячейки кристаллов μ и τ_4 фаз связано с замещением атомов Ni на атомы Al. Обозначим полученные фазы: μ' – фаза состава $Ta_{6,5}Ni_{6,5-x}Al_x$, τ_4' – фаза состава $Ta_2Ni_{1-y}Al_y$ и σ' – фаза состава $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$.

По сравнению с кристаллами $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ увеличение объёма μ' -фазы составило 5% (таблица 2). Радиус атомов Ta больше, чем у атомов Ni на 18%, в то время как для атомов Al эта разница составляет 7%. Следовательно, внедрение атомов Al в позиции атомов Ni в структуре μ -фазы $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ представляется более вероятным, чем в позиции атомов Ta. По сравнению с двойным соединением $Ta_{6,5}Ni_{6,5}$ у μ' -фазы наблюдается перераспределение интенсивностей ряда отражений с разными индексами (рисунок 3а). По результатам кристаллохимического моделирования можно рассматривать μ' -фазу как тройное соединение состава $TaNi_{1-x}Al_x$ (структурный прототип W_6Fe_7), в котором часть позиций атомов Ni занята атомами Al. По данным расчётов состав кристаллов соответствует формуле Ta_6Ni_6Al . Показатели качества подгонки профиля экспериментальной и модельной рентгенограмм при данной заселённости позиций составили: $R_{wp}=10,8\%$, $R_p = 8,0\%$, $R_e = 13,1\%$, $GofF = 0,8$.

По сравнению с кристаллами Ti_2Ni увеличение объёма τ_4' -фазы составило 2,5%. Как и в случае μ' -фазы предполагалось, что замещение атомами Al позиций атомов Ni в структуре τ_4' -фазы Ta_2Ni представляется более вероятным, чем позиций атомов Ta. По данным структурных расчетов состав кристаллов близок к $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ (рисунок 3б). Таким образом, τ_4' -фазу можно рассматривать как тройное соединение со структурным типом Ti_2Ni , в котором половина позиций атомов Ni занята атомами Al.

У кристаллов предполагаемой фазы $Ta_3Al_{1-z}Ni_z$ уточнялись заселённости всех позиций атомов. Известно, что структура фазы $Ta_{2,84}Al_{0,91}$ разупорядочена [10]. Атомы Ta и Al занимают пять частично заселённых кристаллографически независимых

позиций. Попытка внедрения в эти позиции атомов Ni привела к несамосогласованию уточнения и $z < 0$, т.е. внедрения Ni в позиции атомов Al и Ta не происходит. Структура фазы соответствует структуре двойных соединений $Ta_{1,5 \pm 2,84}Al_{0,9 \pm 1,1}$ [10] (рисунок 3в).

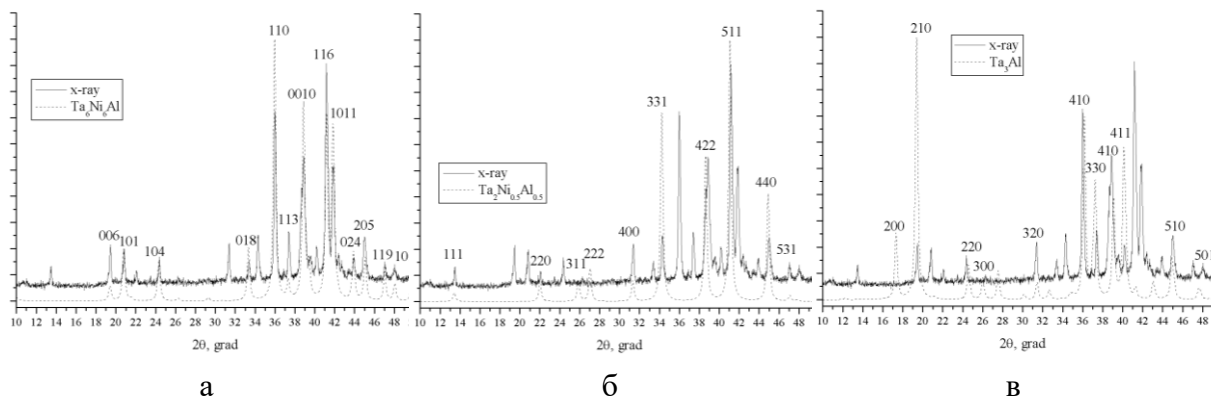


Рис. 3. Экспериментальная рентгенограмма переплавленного образца и теоретические рентгенограммы кристаллов Ta_6Ni_6Al (а), $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ (б) и Ta_3Al (в)

Количественный РФА, проведенный методом Ритвельда, с учетом уточнения структуры полученных фаз, показал следующий состав материала: 47% Ta_6Ni_6Al , 16% $Ta_2Ni_{0,5}Al_{0,5}$ и 37% Ta_3Al . Различие составов фаз, установленных методом ЭДА и полученных по результатам структурных расчётов, можно объяснить особенностями структурного анализа. Во-первых, сказывается наложение дифракционных линий разных фаз (рисунок 3). В этом случае подгонка профиля линии, рассчитанного теоретически к экспериментальной кривой, неоднозначна [12]. Возникают корреляции между уточняемыми параметрами. Например, изменение степени полинома, уточняющего фон с 7 до 19, изменяет состав μ' -фазы до $Ta_6Ni_{5,8}Al_{1,2}$. Ещё одним фактором является различие электронного строения атомов Ta (73 электрона), Al (13 электронов) и Ni (28 электронов), т. е. атомный фактор рассеяния Ta в 25 раз выше, чем у Al. В результате на фоне высокой рассеивающей способности Ta заселённость позиций атомами Al и Ni определяется с высокой погрешностью.

Литература

- [1] V. Raghavan, Al-Ni-Ta (Aluminum-Nickel-Tantalum), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(4), (2006) 405–407.
- [2] S. Zhou, L.Q. Chen, R.A. MacKay, Z.K. Liu, Evaluation of the thermodynamic properties and phase equilibria of the ordered γ' and disordered γ phases in the Ni-Al-Ta system. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 755 (2003) 443–450.

- [3] A. Zakharov, Aluminium-Nickel-Tantalum, Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams: Al-Mg-Se to Al-Ni-Ta. Wiley-VCH, 7 (1992) 483–497.
- [4] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, Al-Ni-Ta. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. ASM International, 4 (1995) vol. 4, 4186–4192.
- [5] Kuznetsov V. Al-Ni-Ta (Aluminium-Nickel-Tantalum). Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 11A3 (2005) 463.
- [6] M. Palm, W. Sanders, G. Sauthoff, Phase equilibria in the Ni-Al-Ta system. Zeitschrift für Metallkunde, 87(5) (1996) 390–398.
- [7] A.S. Shchukin, D. Vrel, A.E. Sytshev, Interaction of NiAl Intermetallic During SHS Synthesis with Ta Substrate. Advanced Engineering Materials, 20(8), (2018) 1701077.
- [8] П.И. Крипякевич, Е.И. Гладышевский, Е.Н. Пылаева, Соединения типа W_6Fe_2 в системах Ta-Ni и Nb-Ni, Кристаллография, 7(2), (1962) 212–216.
- [9] G.A. Yurko, J.W. Barton, J.G. Parr, The crystal structure of Ti_2Ni . Acta Crystallographica, 12(11), (1959) 909–911.
- [10] A. Boulineau, J.M. Joubert, R. Cerny, Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta-Al system, Journal of Solid State Chemistry, 179(11), (2006) 3385–3393.
- [11] С.С. Бацианов, Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000, С.145.
- [12] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardie, Rietveld refinement guidelines, Journal of Applied Crystallography, 32, (1999) 36–50.

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТЫХ ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА

В.И. Юхвид*, С.Л. Силяков, В.А. Горшков, Т.И. Игнатьева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

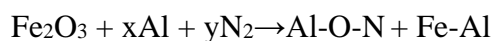
* yukh@ism.ac.ru

В системе Al-O-N установлено более 10 различных оксинитридов. Для их синтеза в большинстве случаев используют методы порошковой металлургии [1]. Известны и другие подходы, в том числе методы, основанные на горении [2-5]. Наибольшее внимание было уделено получению порошка $Al_2O_3 \cdot 2N_5$ (или Al_5O_6N), который получил название (ALON) и используется для изготовления высокопрочной прозрачной керамики [1].

В работах 2017–2018 годов авторы провели исследования, направленные на изучение химического превращения исходной смеси в волне горения и механизма формирования литых оксинитридов алюминия [6, 7].

Для получения литых оксинитридов алюминия, используя горение термитных смесей, были использованы 3 подхода: (1) – введение в состав продуктов горения азота из газовой среды, (2) – введение связанного азота (нитридов алюминия) и (3) – комбинация (1) и (2). В качестве модельных термитных систем использовали $Fe_2O_3 + xAl$ и $CrO_3 + xAl$.

Для 1-го подхода химическая схема получения оксинитридов имеет вид:



Для 2-го подхода химическая схема получения оксинитридов имеет вид:



Для получения расплава из AlN с Al_2O_3 , используя смеси термитного типа, необходимо, чтобы температура их горения превышала температуру плавления Al_2O_3 ($T=2300$ К) и AlN ($T=2450$ К) [8]. Исходя из предложенных химических схем,

формирование оксинитридов алюминия происходит при взаимодействии расплава Al_2O_3 с AlN , образующимся в волне горения или введенным в состав исходной смеси. Для расслоения оксинитридной и металлической фаз после горения необходимо отличие их удельного веса и достаточное время для гравитационной сепарации.

Методика проведения экспериментов и анализа продуктов горения

Для синтеза литых оксинитридов алюминия в качестве компонентов исходной смеси использовали порошки оксида железа (III) марки «ч», алюминий марки АСД-1, технический азот, нитрид алюминия (96%), полученный в режиме СВС.

Исходные смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 16,5 мм, высотой 50 мм и графитовых цилиндрических формах диаметром 40 мм, высотой 100 мм в бомбе постоянного давления при избыточном давлении азота. Масса исходной смеси соответственно составляла 15 г и 100 г при плотности засыпки 1,3–1,5 г/см³

В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения (u), относительную потерю массы смеси при горении (η_1) и полноту выхода оксинитрида в слиток η_2 , где $u = h / t_r$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m_3 / m_2) 100\%$, h – высота слоя исходной смеси, t_r – время горения слоя смеси, m_1 – масса исходной смеси, m_2 – масса продуктов горения, m_3 – масса оксинитридного слитка. Время горения определяли с помощью видеосъемки и дублировали секундомером.

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали методы аналитической химии, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

Горение и химическое превращение в смесях $Fe_2O_3 + xAl + N_2$

Термодинамический расчет [4] показал, что расчетная адиабатическая температура горения стехиометрической смеси $Fe_2O_3 + 2Al$ достигает 3500 К при давлении газа более 3 МПа. Исходя из термодинамического расчета, можно сделать вывод, что система $Fe_2O_3 + xAl$ позволяет получать высокотемпературный расплав Al_2O_3 в широком интервале давлений и соотношений Fe_2O_3 и Al .

В экспериментах изучены возможности трех подходов (1–3) для синтеза литого оксинитрида алюминия, закономерности и механизмы формирования оксинитридов.

Влияние давления азота в реакторе и содержания алюминия в смеси на закономерности автоволнового синтеза

В экспериментах по горению смеси $Fe_2O_3 + 4Al$ было показано, что в интервале давлений 0,1 до 4 МПа скорость горения возрастает в 2 раза, а затем практически не

меняется. Под действием давления потеря массы за счет диспергирования уменьшается от 5–7% до 2–3% масс. Во всем изученном интервале давления полнота гравитационной сепарации фаз близка к 100%, а относительная масса оксидного слоя (η_3) составляет 45–50 масс.%. Продукты синтеза четко разделяются на два слоя – металлический и оксидный – и практически не имеют сцепления друг с другом.

С ростом содержания Al в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}$ скорость горения проходит через максимум: при $\alpha = 30$ % масс. максимальная скорость горения составляет 0,35 см/с, потеря смеси (η_1), практически, не меняется и составляет ~ 5 % масс. (рисунок 1), полнота гравитационной сепарации (η_2) проходит через максимум при $\alpha\text{Al} = 50\%$ масс. снижается от ~ 50 до 0 % масс. (рисунок 2).

Химический анализ показал, что с ростом содержания Al в исходной смеси содержание азота в литом оксидном слое растет от 1,0 до 1,7 % масс. (рисунок 3), а металлические слои представляют собой различные алюминиды железа с содержанием азота в них от 0,1 до 0,3 % масс.

Горение и химическое превращение в смесях $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Al} + y\text{AlN}$

В экспериментах было показано, что смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} + y\text{AlN}$ способна гореть в реакторе под давлением газа в широком диапазоне $y\text{AlN}$. В оптимальных условиях продукты горения имеют вид литого двухслойного слитка: верхний слой (Al–O–N) и нижний слой (Cr–Al). В данном случае целевым продуктом является верхний (оксинитридный) слой.

Отмечено сильное влияние начального давления на содержание связанного азота в оксидных продуктах горения (рисунок 3). Эти зависимости имеют линейный характер для обеих экзотермических смесей. Максимальные значения связанного азота в литом оксинитриде алюминия получены при начальном давлении азота 10 МПа для смеси (3) – 1,7% масс. и для смеси (4) – 7,0% масс. Очевидно, что основной вклад в содержание азота в оксинитриде вносит нитрид алюминия. Следует отметить, что замена азота на аргон для смеси (4) мало меняет концентрацию азота в оксинитриде.

С ростом содержания AlN в исходной смеси (4) от 0 до 10% масс. содержание азота линейно возрастает от ~1,5 до 7,0 % масс. (рисунок 3).

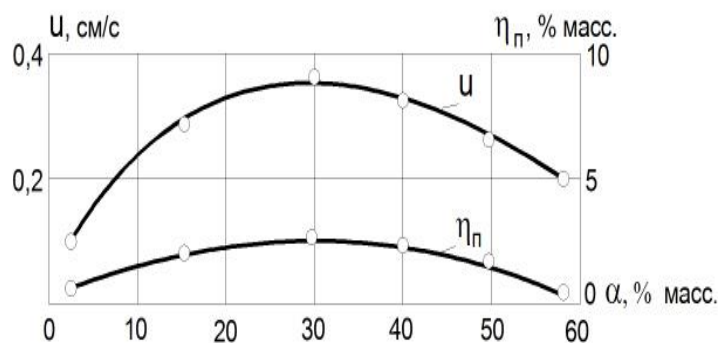


Рис. 1. Влияние αAl на u и η_1 (исходная смесь: $\text{Fe}_2\text{O}_3+\alpha\text{Al}$, $P_0=8\text{МПа}$, $m_0=100\text{ г}$)

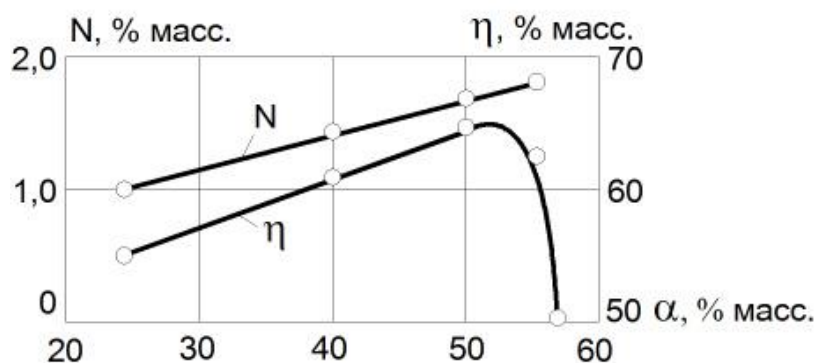


Рис. 2. Влияние αAl на N и η_2 (исходная смесь: $\text{Fe}_2\text{O}_3+\alpha\text{Al}$, $P_0=8\text{МПа}$, $m_0=100\text{ г}$)

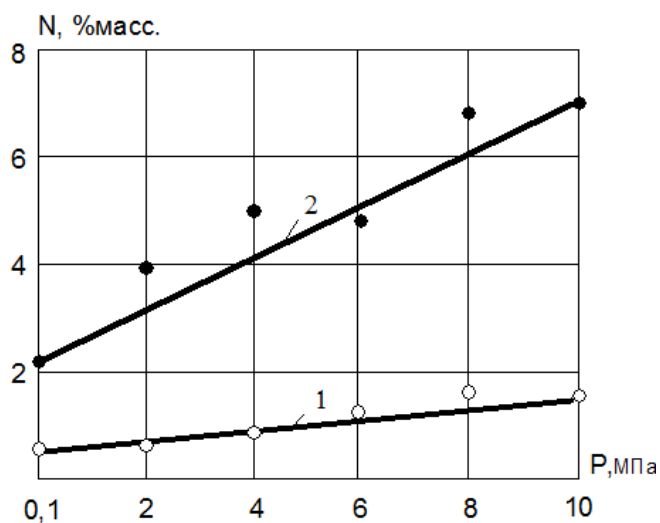


Рис. 3. Влияние P и αAl на N .

Исходные смеси: 1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al} = 0,6:0,40$, 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}:\text{AlN} = 0,54:0,36:0,1$

При достижении предельных значений продукты горения теряют способность разделяться на два слоя, а затем перестают плавиться и, в конечном итоге, достигается предел горения. За пределами плавления, когда металлическая и оксидная фазы

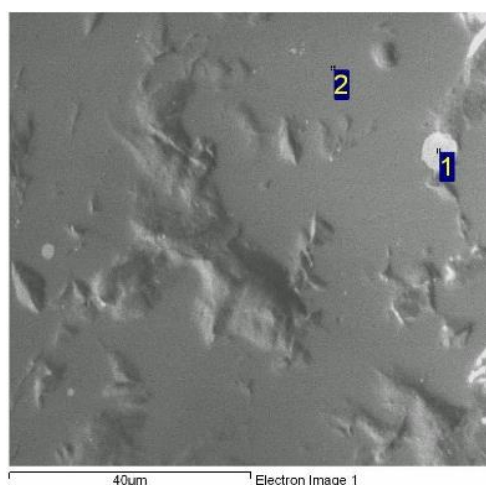
продуктов горения перемешаны и имеют вид пористого спека, содержание азота достигает 13,7 % масс.

Микроструктура и элементный и фазовый состав оксинитрида алюминия, полученного в оптимальных условиях, приведены на рисунках 4 и 5. Из рентгенограммы (рисунок 5) видно, что он представляет собой практически однофазный Al_5O_6N ($Al_{23}O_{27}N_5$).

Химические и фазовые превращения при горении смеси CrO_3/AlN

Исследование направлено на выяснение возможности участия AlN в восстановлении CrO_3 в волне горения смеси $CrO_3/Al/AlN$ и определение способности AlN выполнять функцию активного восстановителя.

Расчет адиабатической температуры горения смеси $CrO_3+\alpha AlN$ выполнен с использованием программы «Thermo». В расчетах варьировали содержание AlN в смеси (α) от 0,1 до 5 молей. Расчет показал, что с ростом содержания AlN в смеси температура горения проходит через максимум при $\alpha=1$ и область реализации высокой температуры узка (рисунок 6). Максимальное возможное значение адиабатической температуры горения составляет 2800К.



№.	N	O	Al	Fe
1	-	-	8.6	91.4
2	6.3	37.7	56.0	-

Рис. 4. Микроструктура и элементный состав оксинитрида, алюминия, полученного в оптимальных условиях. Исходные смеси: 1 – $Fe_2O_3:Al = 0,6:0,40$, 2 – $Fe_2O_3:Al:AlN=0,54:0,36:0,1$

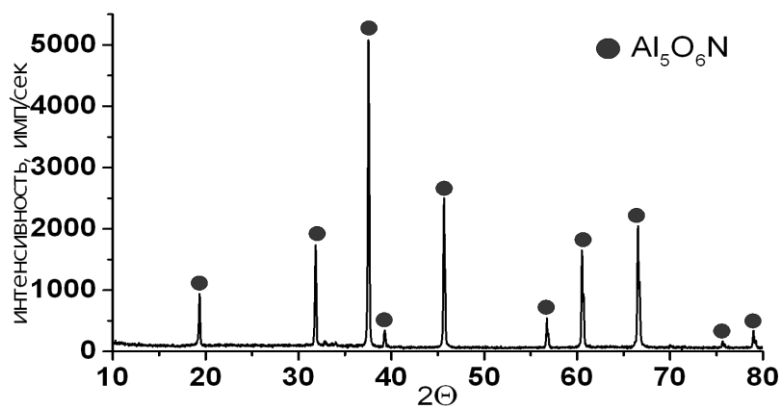


Рис. 5. Дифрактограмма оксинитрида алюминия, полученного в оптимальных условиях.
Исходная смесь: $(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}=0,6/0,40) + \alpha\text{AlN}$

В экспериментах было установлено, что стационарное горение исследуемой смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ осуществляется в интервале значений $0,25 \leq \alpha < 4,0$; при $\alpha = 0,20$ и $\alpha = 4,0$ достигаются концентрационные пределы горения. При этих значениях, после воспламенения и кратковременного горения, смесь затухает. Горение сопровождается значительным задымлением объема реактора. Визуальные наблюдения выявили, что перед фронтом горения формируется зона плавления CrO_3 . При горении высота образцов возрастает на 6–12%, а диаметр несколько уменьшается, поэтому после остывания продукт горения легко извлекается из кварцевого стаканчика (рисунок 7).

С ростом содержания AlN (α) в исходной экзотермической смеси от 0,25 до 3,75 линейная скорость (u) проходит через максимум (рисунок 8). При этом потеря массы (η) смеси уменьшается. Полученная зависимость для смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ характерна для горения экзотермических смесей термитного типа.

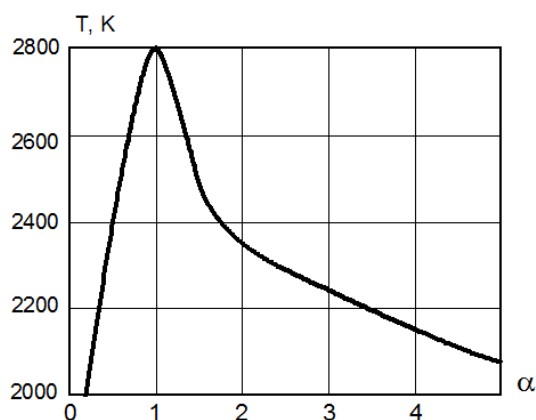


Рис. 6. Влияние αAlN на $T_{\text{г}}$. Исходная смесь: $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$



Рис. 7. Продукты горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$

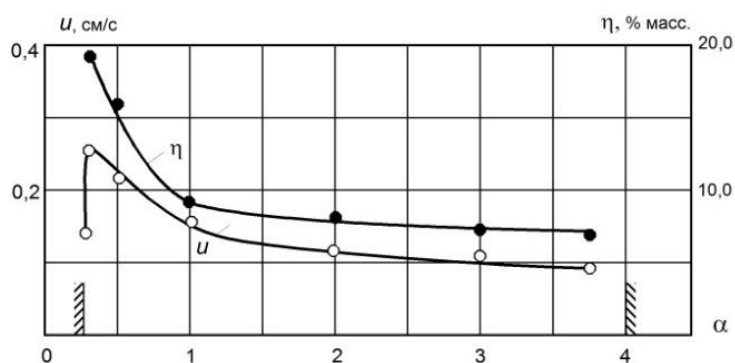


Рис. 8. Влияние αAlN на u и η_1 . Исходная смесь: $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$. $P_0 = 4 \text{ МПа}$

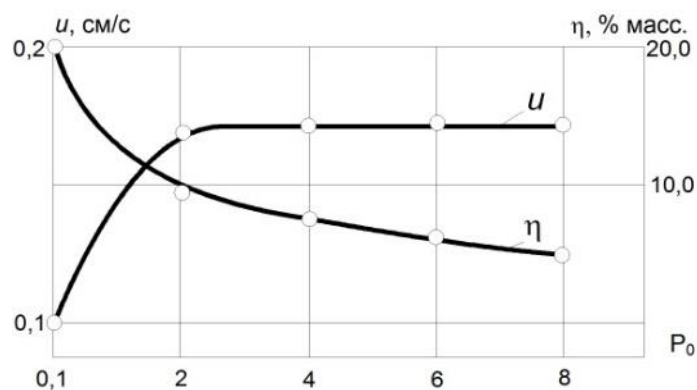


Рис. 9. Влияние P на u и η_1 . Исходная смесь: $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$

С ростом начального давления азота от 0,1 до 1 МПа скорость горения (u) смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ возрастает, а относительная потеря смеси (η) уменьшается (рисунок 9). При дальнейшем росте давления u и η слабо меняются.

Из анализа шлифа продукта горения смеси $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$ (рисунок 10), следует что образец после горения имеет двухфазную структуру: в темной матрице распределены светлые металлоподобные включения с различной формой и размерами, а также крупные поры.

По данным микроанализа светлые включения (рисунок 10), зоны 1 и 2, содержат главным образом Cr и N, а темная матрица, зона 3, содержит Cr, O, N и Al.

Сопоставление интегрального элементного состава исходной смеси ($\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha=1,2, \text{ и } 3$) и продуктов ее горения приведено в таблице 2.

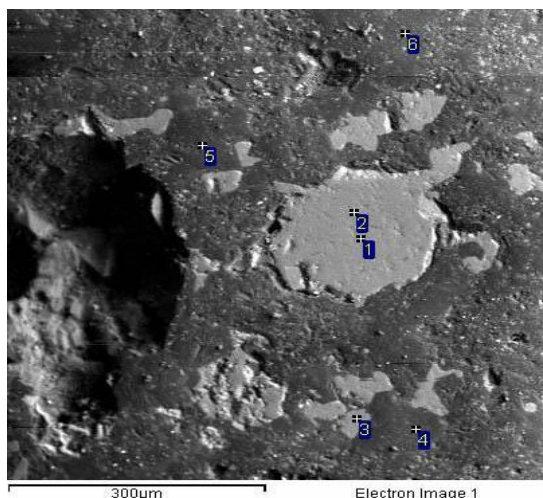


Рис. 10. Микроструктура продуктов горения $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$

Таблица 1. Элементный состав структурных составляющих продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$

№	N	O	Al	Cr	Фазы
1	15.5	4.8	0.1	79.7	Cr-N (O)
2	11.1	7.0	0.1	81.8	Cr-N (O)
3	16.2	18.8	10.1	54.9	Cr-Al-O-N

Табл. 2. Элементный состав исходной смеси и конечных продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, % вес.

αAlN	O		N		Cr		Al	
	расчет.	экспер.	расчет.	экспер.	расчет.	экспер.	расчет.	экспер.
1	34,0	35,0	10,0	0,7	37,0	40,2	19,0	24,1
2	26,0	28,8	15,0	2,7	29,0	33,9	30,0	34,6
3	22,0	25,2	19,0	7,9	23,0	27,7	36,0	39,2

Из анализа результатов следует, что расчетные и экспериментальные значения концентраций Cr, Al и O в исходной смеси и продуктах горения близки, а содержание азота в экспериментах до 15 раз меньше, чем в расчете (исходном состоянии). Очевидно, что это связано с его удалением из смеси при горении.

Обсуждение результатов

В проведенных исследованиях показано, что возможности схемы (1) для получения литых оксинитридов алюминия ограничены. Максимальное содержание азота в них не превышает 2% вес. Существенно более высокое содержание азота в литых оксинитридах получено при использовании схем (2) и (3), где его содержание достигает 7% вес. и выше.

Следует отметить, что при неизменном содержании AlN в исходной смеси с ростом давления содержание азота в литом оксинитриде существенно возрастает. Это свидетельствует о диссоциации AlN при температуре горения и подавление ее высоким давлением газа (смещении равновесия в сторону высокой концентрации AlN). Этот же эффект оказывает избыток алюминия в исходной смеси.

В исследовании была показана возможность горения модельной смеси $\text{CrO}_3 + \alpha \text{AlN}$ в широком интервале соотношения реагентов, что свидетельствует о необходимости учета участия AlN в химическом превращении в волнах горения других систем термитного типа.

Исходя из анализа экспериментальных результатов, можно представить следующую многостадийную схему химического превращения в волне горения смеси оксида металла (MO_n) с Al и AlN в атмосфере N_2 .

Общая схема: $\text{MO}_n/\text{Al}/\text{AlN}/\text{N}_2 \rightarrow \text{AlON} + \text{MAl}_m$

Отдельные стадии: $\text{MO}_n + \text{Al} \rightarrow \text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$;

$\text{MO}_n + \text{AlN} \rightarrow \text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}_2$;

$\text{M} + \text{Al} \rightarrow \text{M}/\text{Al}$;

$\text{Al} + \text{N}_2 = \text{AlN}$;

$\text{AlN} \leftrightarrow \text{Al}/\text{N}$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN} \rightarrow \text{Al}/\text{O}/\text{N}$

Литература

- [1] J.W. McCauley, P Patel., M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, D.P. Dandekar AlON: A brief history of its emergence and evolution, Journal of the European Ceramic Society, 29, (2009) 223–236.
- [2] D. Zientara, M. Bucko, J. Lis, AlON-based materials prepared by SHS technique, Journal of the European Ceramic Society, 27, (2007) 775–779.
- [3] В. А. Горшков, А. Г. Тарасов, В. И. Юхвид. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием азота, Химическая физика, 29 (4), (2010) 1–5.

- [4] С.Л. Силяков, В.А.Горшков, В.И. Юхвид, Влияние давления азота и содержания алюминия в смеси Fe_2O_3/Al на горение и формирование химического состава продуктов горения, Физика горения и взрыва, 48(4), (2012) 63–67.
- [5] С. Л. Силяков, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, Т. И. Игнатьева. Влияние нитридных добавок (AlN и Si_3N_4) на горение смеси Fe_2O_3/Al и формирование химического состава продуктов горения, Химическая физика, 32(7), (2013) 49–53.
- [6] П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, М.И. Алымов. Синтез оксинитридов алюминия из смесей $MoO_3/Al/AlN$ методами СВС-металлургии, Перспективные материалы, 6, (2017) 69–76.
- [7] С. Л. Силяков, В. И. Юхвид, В. А. Горшков, Т. И. Игнатьева, Н. В. Сачкова, Н. Ю. Хоменко. Химические и фазовые превращения при горении смеси CrO_3/AlN , Физика горения и взрыва, 54(2), (2018) 46–50.
- [8] Р.А. Лидин, Л.О. Андреева, В.А. Молочко, Справочник. Константы неорганических веществ. Дрофа. М., С. 2006