



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



35 лет

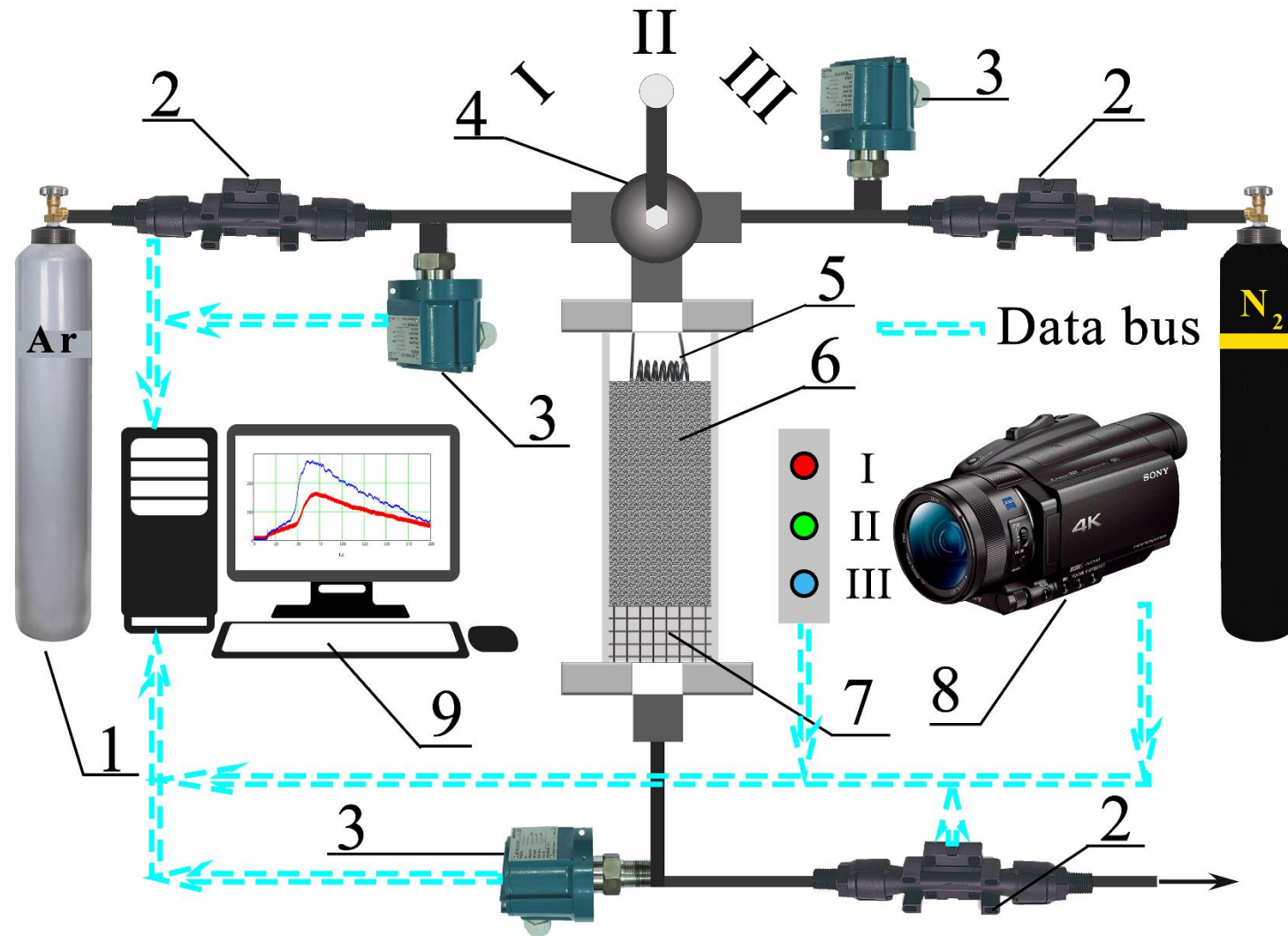
*Основные направления исследований и
работы, проводимые в лабораториях*

Лаборатория горения дисперсных систем (№ 1, зав. лаб. Сеплярский Борис Семенович)

Характерные черты конвективного режима горения в потоке активного газа:

1. Время прохождения видимого фронта горения по грануле намного меньше времени тепловой релаксации (времени прогрева гранулы)
2. Скорость горения в потоке активного газа значительно превышает скорость горения в потоке инертного даже для стехиометрической смеси $Ti+C$
3. Скорость горения в потоке активного газа значительно превышает скорость фронта, рассчитанную по теории фильтрационного горения
4. В этом режиме поток азота воспламеняет гранулы с поверхности и играет ведущую роль в механизме распространения волны горения.

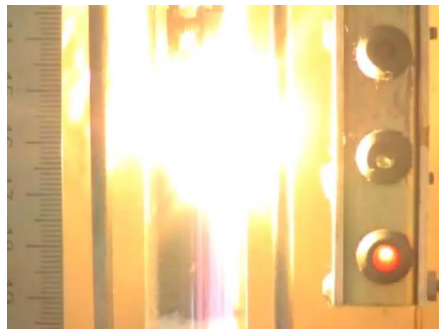
Экспериментальная установка



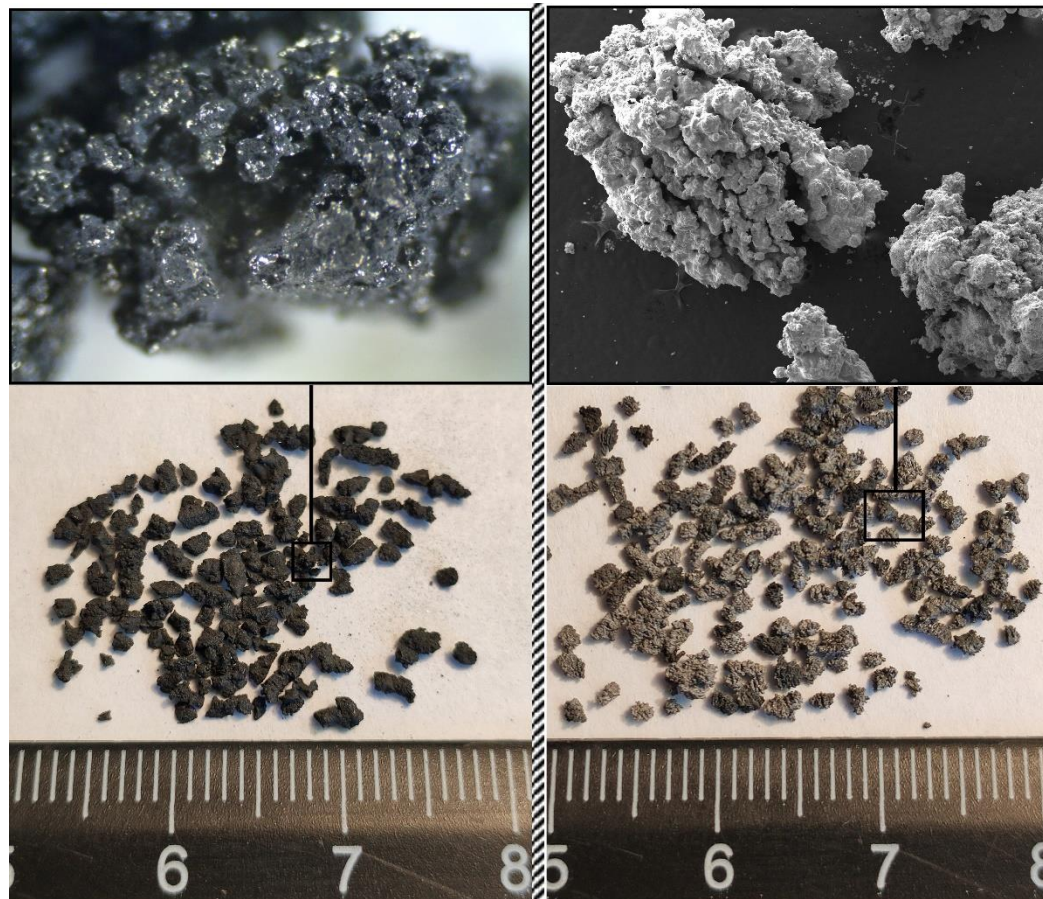
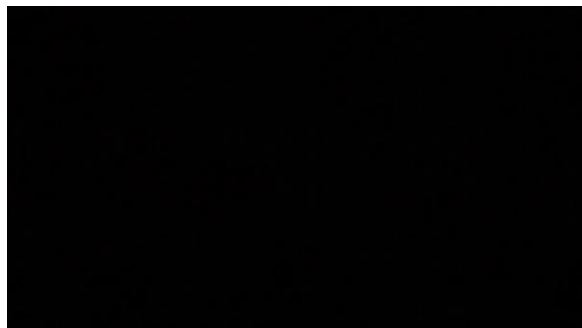
- 1 – баллон с аргоном,
- 2 – датчики расхода газа,
- 3 – датчики давления газа,
- 4 – переключатель газа (I – Ar, II – подача газа перекрыта, III – N₂),
- 5 – вольфрамовая спираль,
- 6 – шихта,
- 7 – газопроницаемая подложка,
- 8 – цифровая видеокамера,
- 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры

Результаты экспериментов

Гранулированная
смесь в
потоке аргона



Гранулированная
смесь в
потоке азота

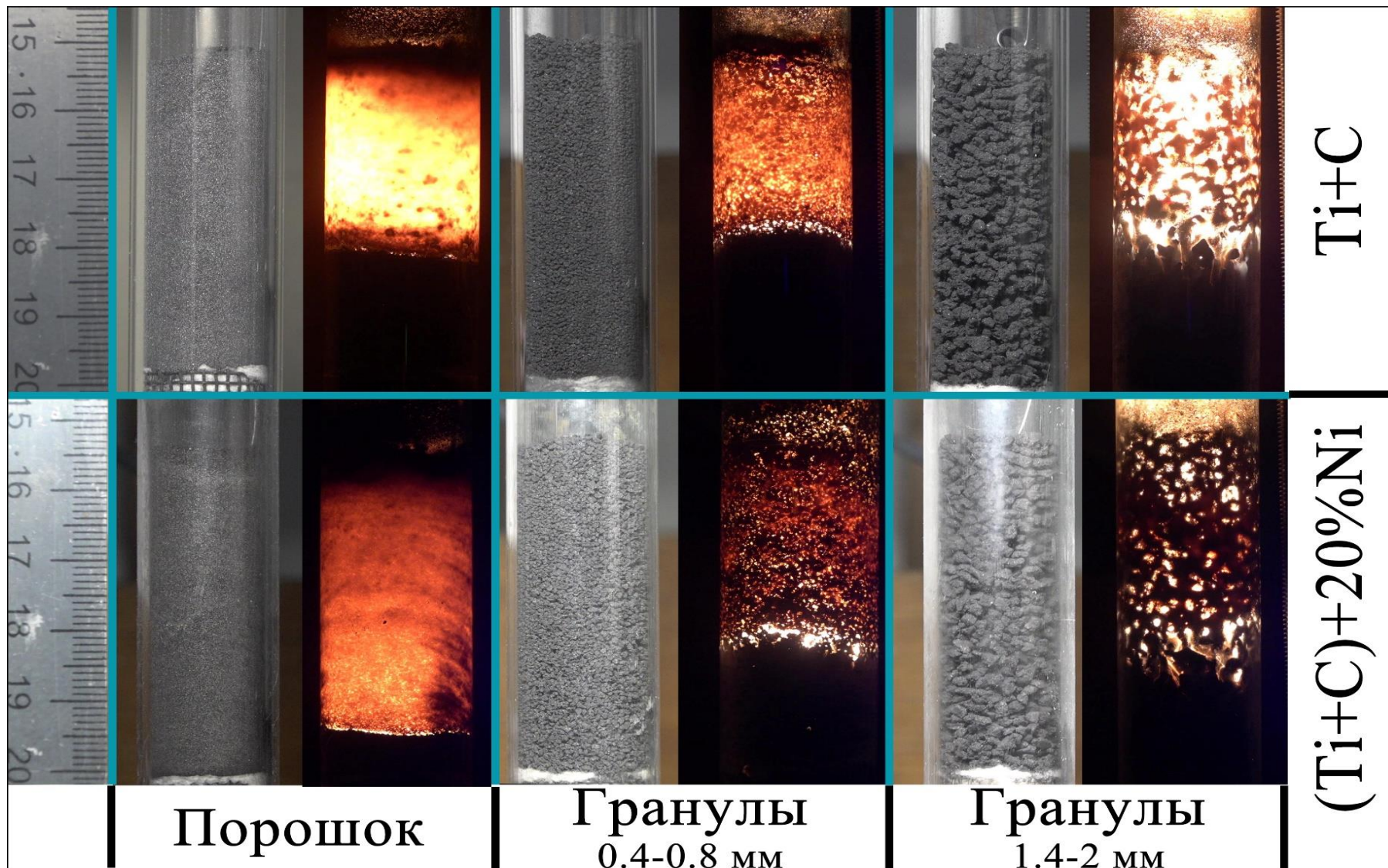


Исходная смесь

Продукты синтеза

Фотографии гранулированной смеси до
(слева) и после горения (справа)

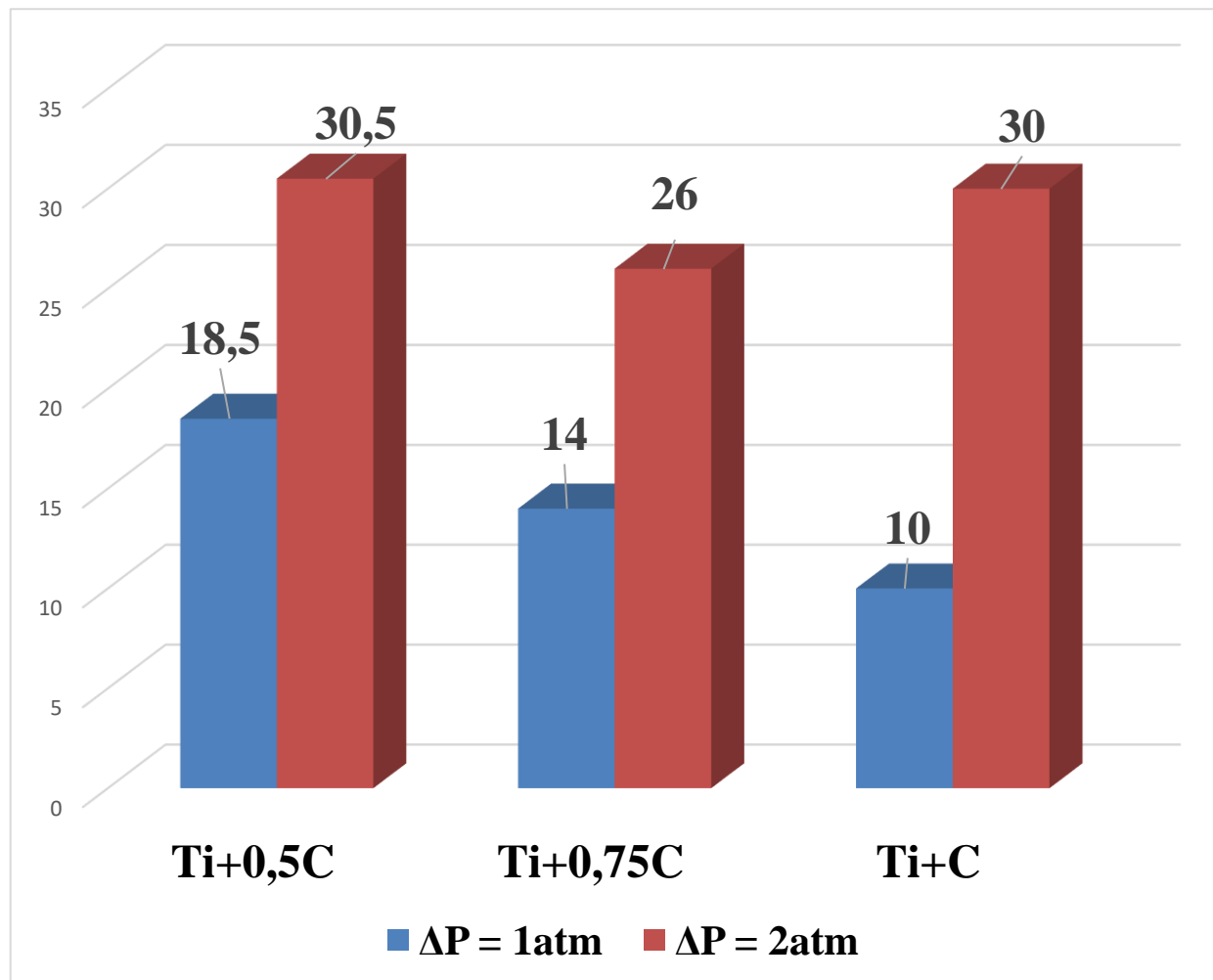
Результаты экспериментов



Внешний вид и кадры горения исходной порошковой и гранулированных смесей Ti+C и Ti+C+20%Ni

Результаты экспериментов

Увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет потока азота мм/с



Расчетные значения
увеличения скорости
горения, мм/с

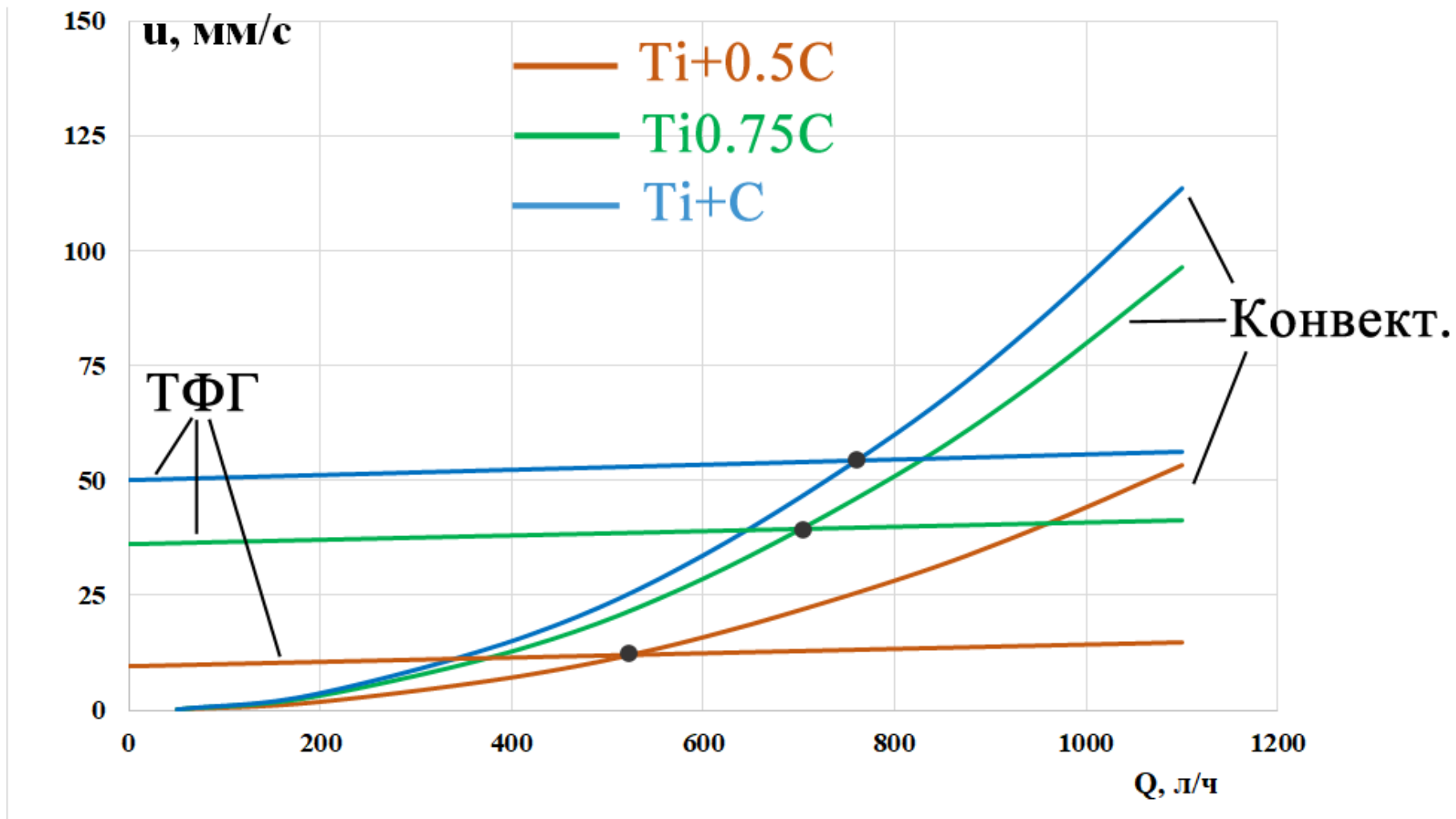
$\Delta P = 1 \text{ атм}$ (~600 л/ч)	4,5
$\Delta P = 2 \text{ атм}$ (~1200 л/ч)	9

$$U_{\text{exp}} > U_{\text{com}}$$

$$U_{\text{com}} = c_g G_0 / c_s \rho_s$$

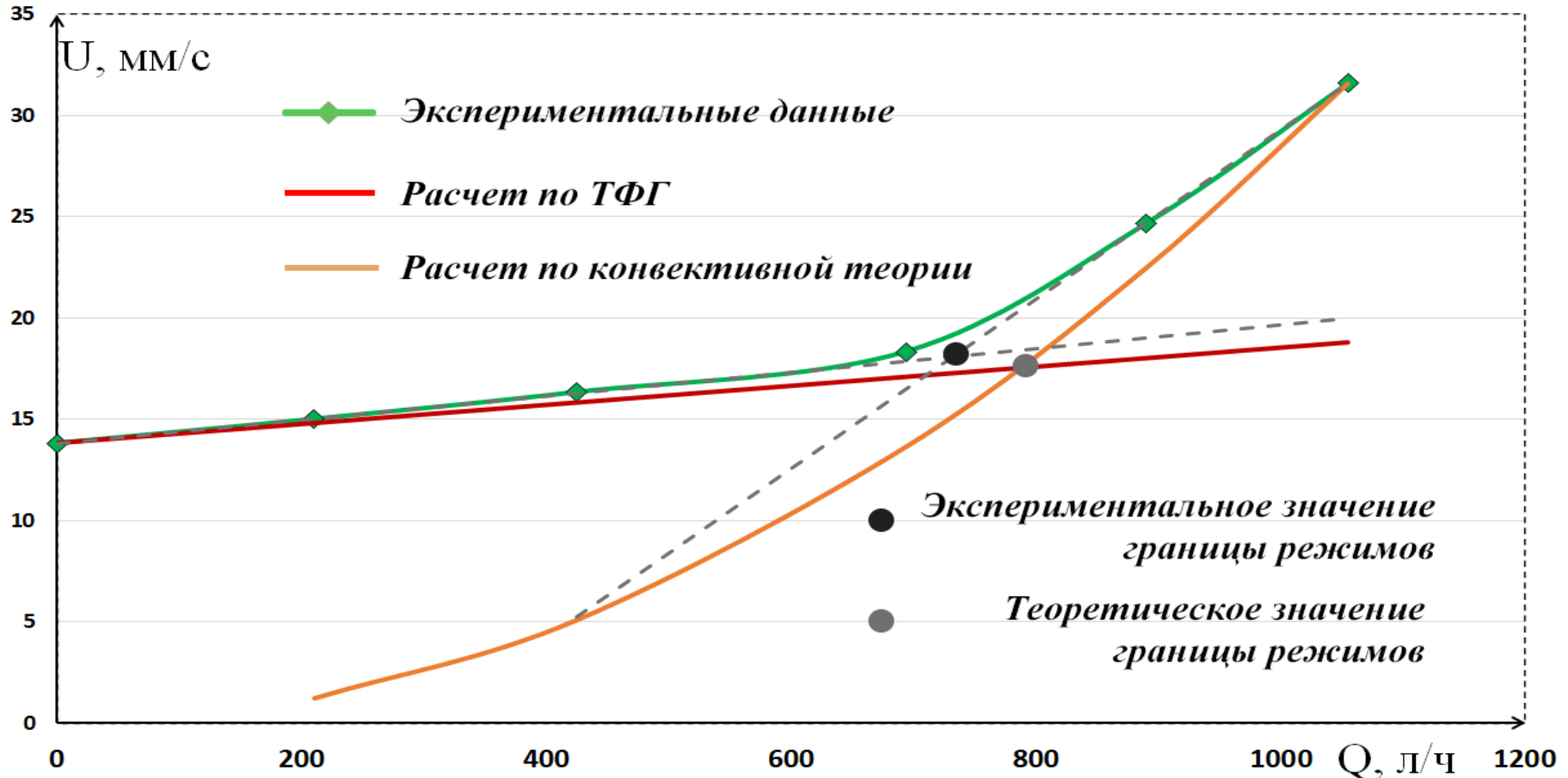
Результаты расчетов

Зависимость скорости горения гранулированной смеси $Ti+xC$ ($x=0.5;0.75;1$) от объемного расхода азота



Результаты расчетов

Определение границы перехода между кондуктивным и конвективным режимами горения гранулированной смеси $Ti+0,5C$



Выводы

- Предложен простой метод для расчета скорости горения гранулированных систем в конвективном режиме, учитывающая зависимость не только от максимальной температуры горения смеси, но и от температуры воспламенения.
- Показано, что **коэффициент межфазового теплообмена, рассчитанный на основе экспериментальных данных, почти на порядок(!) превышает его теоретическое значение** при том же значении расхода газа.
- На основании предложенного метода определена расчетная граница между кондуктивным и конвективным режимами горения смесей $T_i + xC$.
- Показано, что зависимость скорости от расхода фильтрующегося газа в этом режиме имеет квадратичный характер, а зависимость скорости от разности температуры горения и температуры воспламенения (при постоянном расходе газа) – экспоненциальный.

Конвективный режим горения без внешнего потока газа

1. Исследовано влияние содержания поливинилбутираля (0–2.3% мас.) на скорость горения и фазовый состав гранулированной смеси (Ti + C) + xNi, где $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мас.%.
2. При повышенном содержании связки (~2% мас.) впервые обнаружен конвективный режим горения за счет поджигания поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля.
3. Этот режим характеризуется более высокой скоростью распространения фронта реакции, чем следует из теории фильтрационного горения (ТФГ).

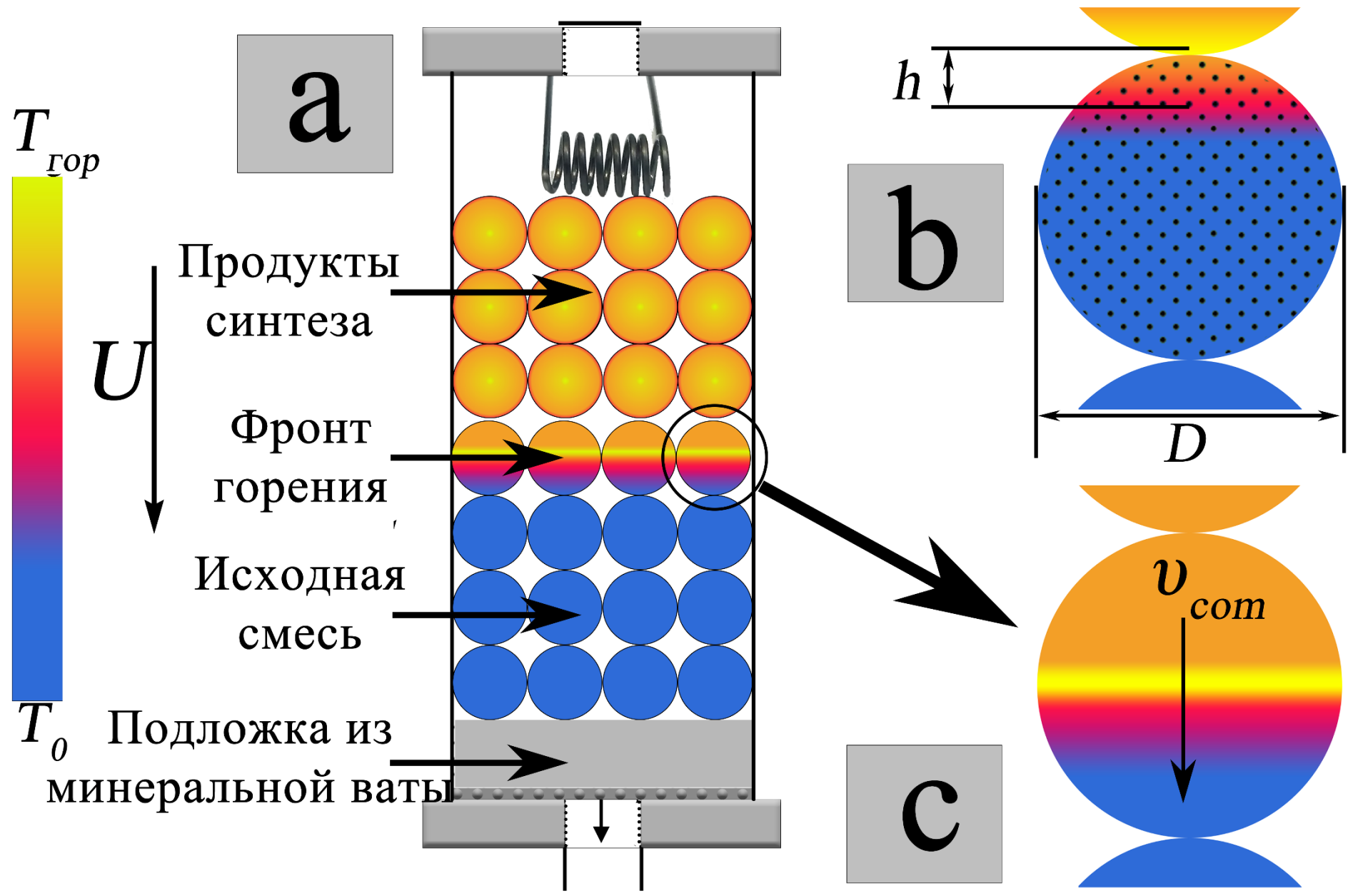
Предварительные оценки

В соответствии с ТФГ при спутном потоке газообразных ПР ПВБ максимально возможная скорость горения U_f выражается следующим образом:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / (c_s \rho_s) \quad (1)$$

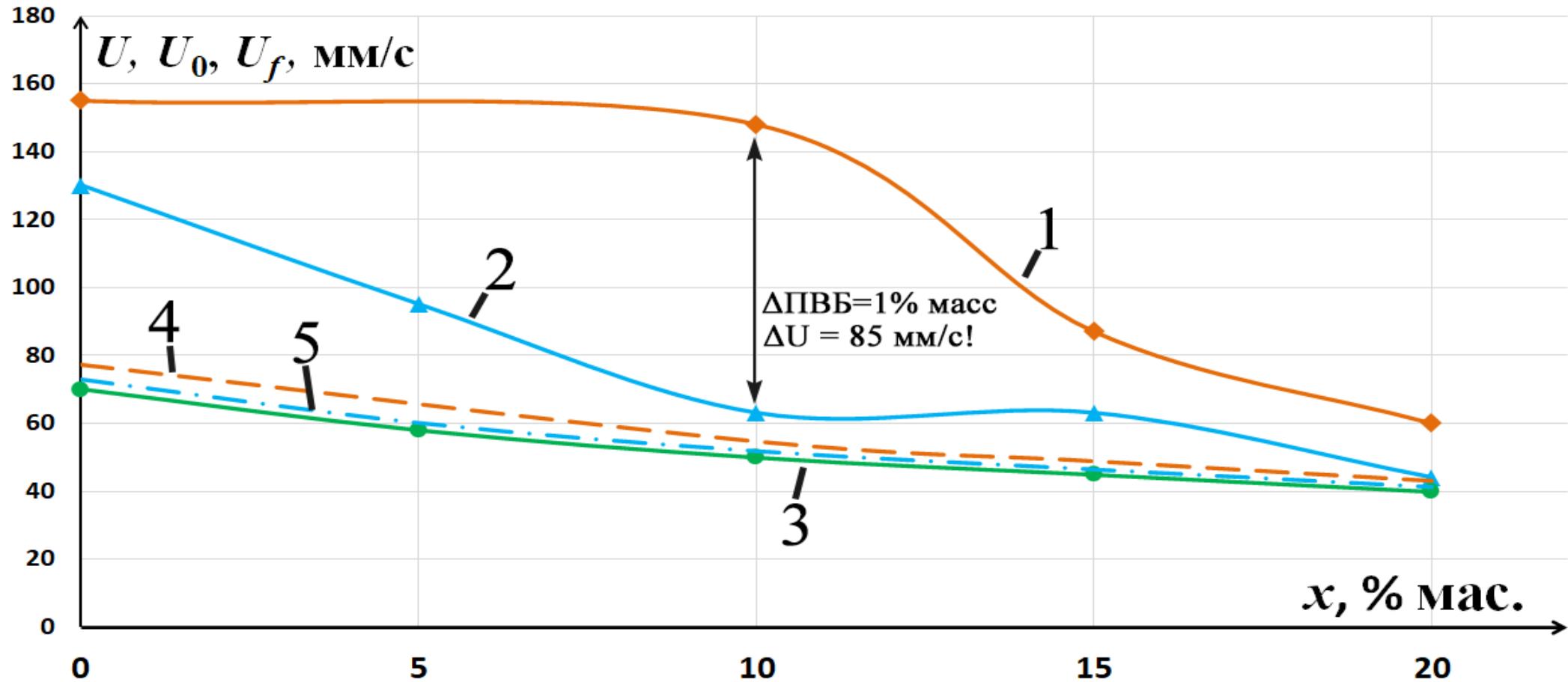
В проведенных экспериментах отношение плотности связующего и вещества смеси $\rho_b / \rho_s \sim 1-2\%$, то есть $\rho_b c_g / (c_s \rho_s) \ll 1$. Тогда выражение (1) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0 [1 + \rho_b c_g / (c_s \rho_s)] \quad (2)$$



Результаты экспериментов

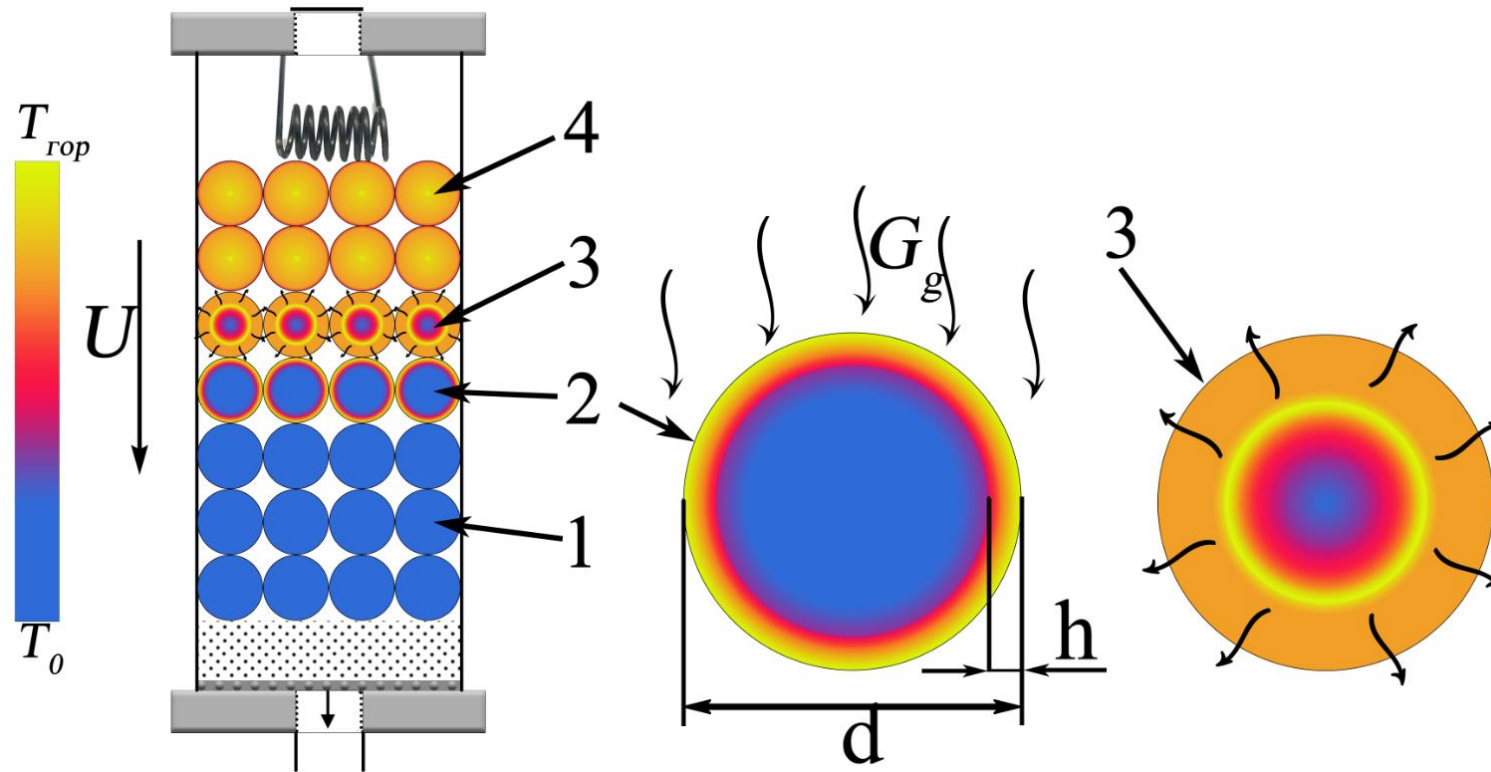
Скорости горения гранулированной смеси (Тi+С)+хNi в зависимости от содержания Ni и ПВБ



1 – ~2% ПВБ мас. в смеси (эксперимент)
2 – ~1% ПВБ мас. в смеси (эксперимент)
3 – 0% ПВБ мас. в смеси (эксперимент)

4 – расчет по ТФГ для 2% ПВБ мас. в смеси
5 – расчет по ТФГ для 1% ПВБ мас. в смеси

Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения (конвективный режим)



На схеме: 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы.

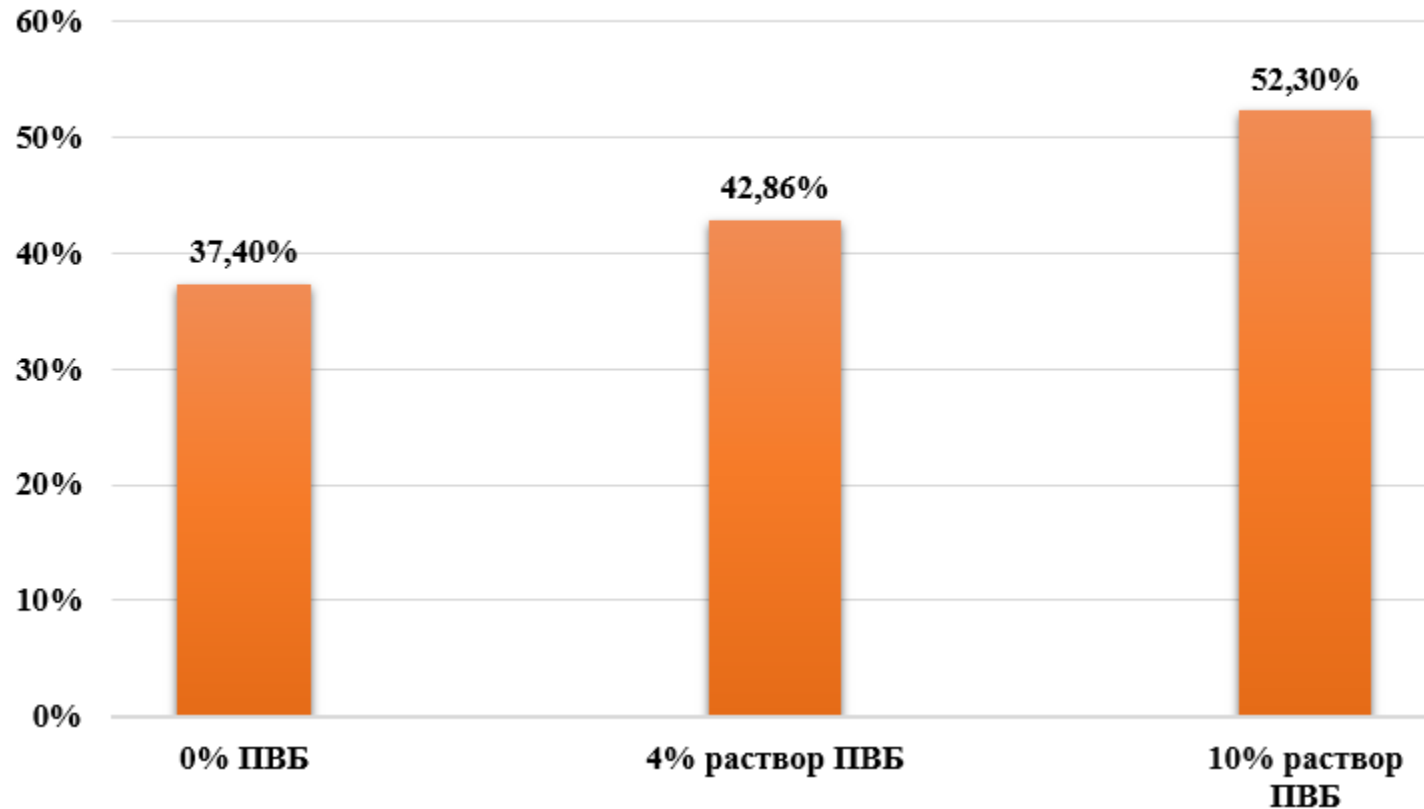
Стрелками показано направления движения ПР ПВБ, h – толщина прогретого слоя к моменту воспламенения.

* $t = d/U = 0,0077$ с-время воспламенения гранулы $d = 1$ мм, при скорости 130 мм/с

$t_h = r^2/a = 0,25$ с-время тепловой релаксации гранулы, a – коэффициент температуропроводности, 10^{-2} см²/с

Размол продуктов синтеза Ti-C-Ni 20%

Выход фракции < 250 мкм, % (гранулированные составы)



При размоле продуктов синтеза порошковой смеси выход составил <10%!>

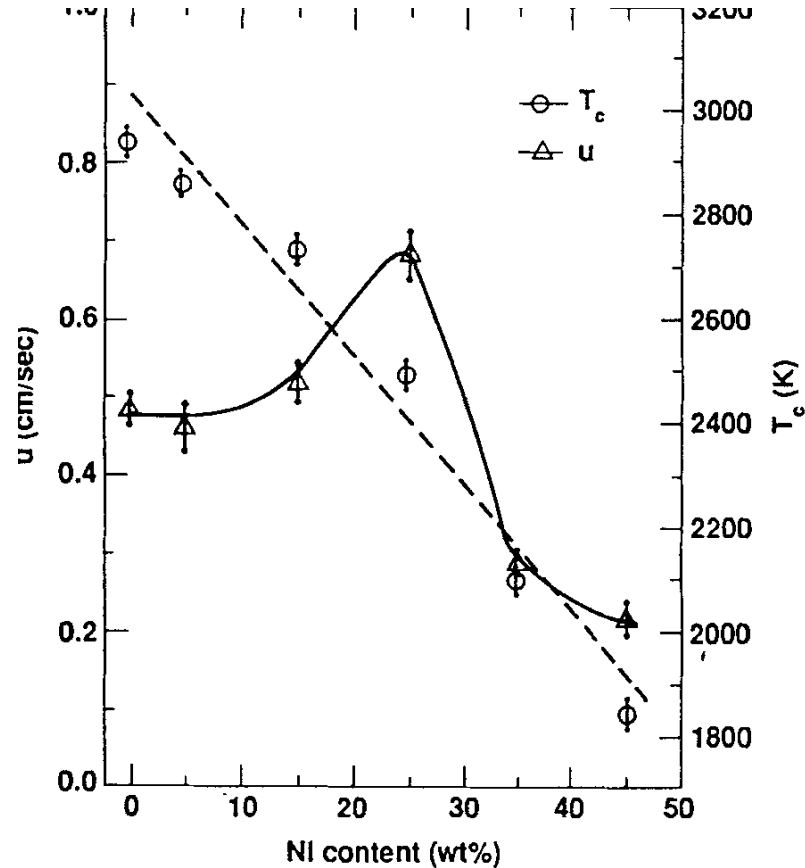
Планетарная мельница FRITSCH PULVERISETTE.

320 об/мин, соотношение массы шаров и смеси 30:1, шары из оксида циркония, d=8 мм. Время размолы — 5 мин.

Феномен «отрицательной энергии активации»

$$U^2 = \sigma_n a_c \frac{c_c R T_c^2}{E Q} k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right) \frac{1}{d^{n+1}} \quad (1)$$

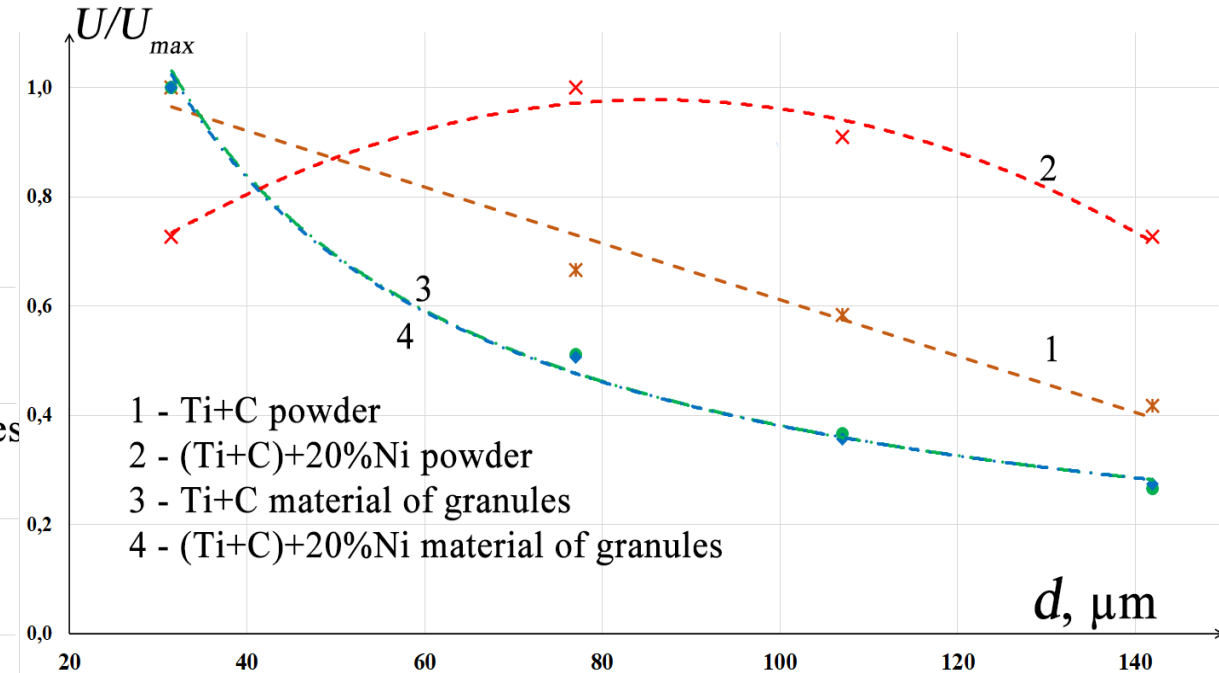
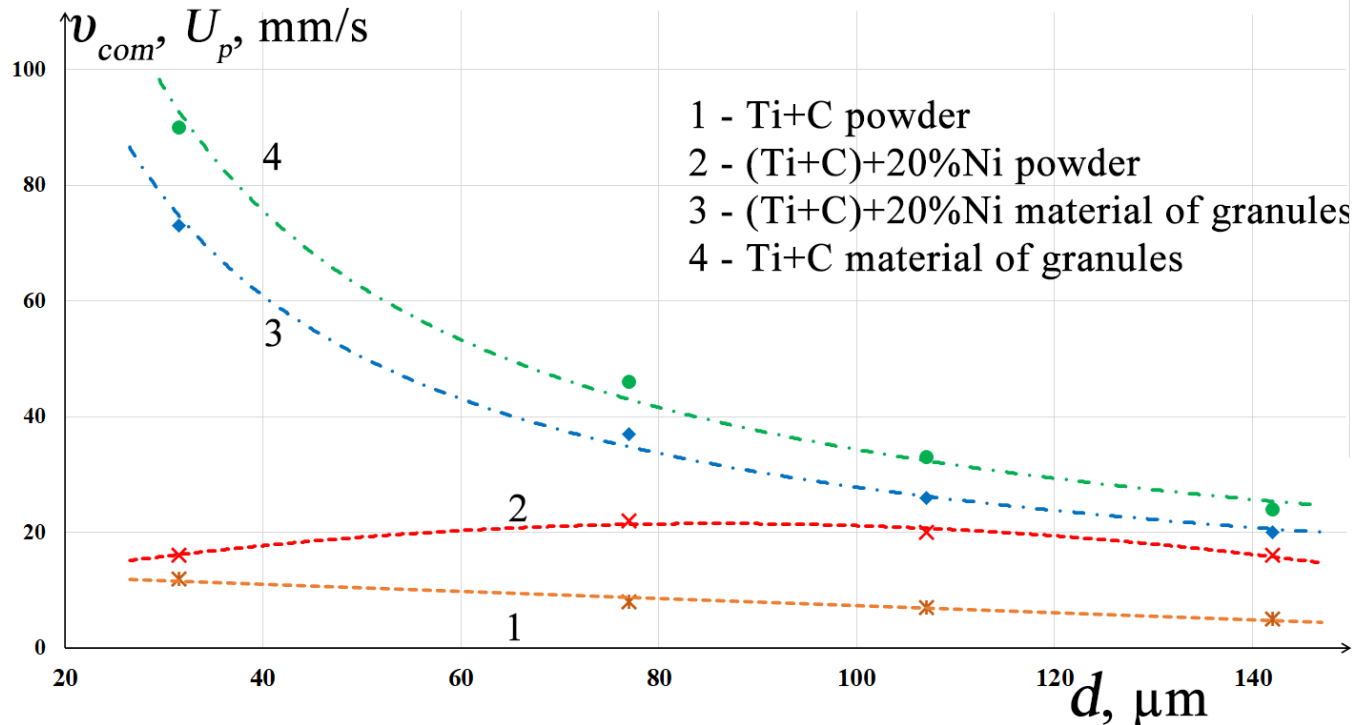
S.D. Dunmead, D.W. Readey, and C.E. Semler. Kinetics of combustion synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni System.// J. Amer. Ceram. Soc., 1989, vol.72, #12, 2318-24.



Для порошковой смеси (Ti+C)-Ni при увеличении разбавления смеси никелем наблюдался рост скоростей горения при одновременном снижении температуры горения, что, согласно выражению (1), соответствует отрицательному значению энергии активации E

Объяснение феномена «отрицательной энергии активации»

Скорости горения порошковых смесей и материала гранул смесей (Ti+C) и (Ti+C)+20%Ni, мм/с



Нормализованные скорости горения порошковых смесей и материала гранул смесей (Ti+C) и (Ti+C)+20%Ni, мм/с

Измеренные температуры горения:

Ti + C - 2920 К

(Ti+C)+20%Ni - 2370 К

Выводы

- Для так называемых «безгазовых» СВС-смесей проведенные исследования позволяют сделать фундаментальный вывод, о невозможности достоверного определения эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры и размеров реагентов из-за сильного влияния примесного газовыделения.
- Для решения этой задачи необходимо либо проводить предварительную термовакуумную обработку исходной порошковой смеси, либо использовать гранулированные смеси, для которых определяющим фактором, влияющим на скорость горения, становится кинетика взаимодействия исходных компонентов.

Ингибирование газовых реакций

Метод флегматизации (ингибирования) огнеопасных газовых смесей широко используется на практике для повышения пожаровзрывобезопасности оборудования.

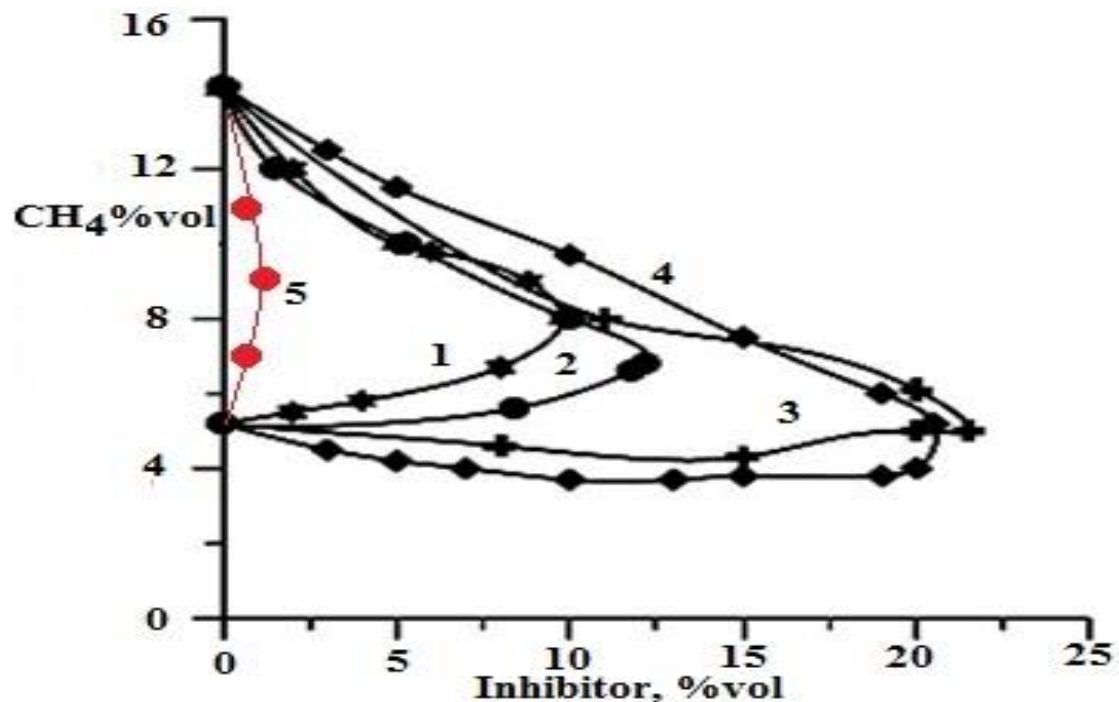
Установлена высокая эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2 и выявлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования

Вывод:

известные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных смесей, геометрия установки определяет достоверность получаемых на ней данных.

Влияние различных ингибиторов на воспламеняемость предварительно перемешанных смесей метана с воздухом

1- $C_2F_4Br_2$, 2- C_2F_5H , 3-NAFS-III (смесь фторированных углеводородов), 4- CHF_3 , 5 – CH_2F_2 . 1-4 литературные данные, 5 – наша работа.

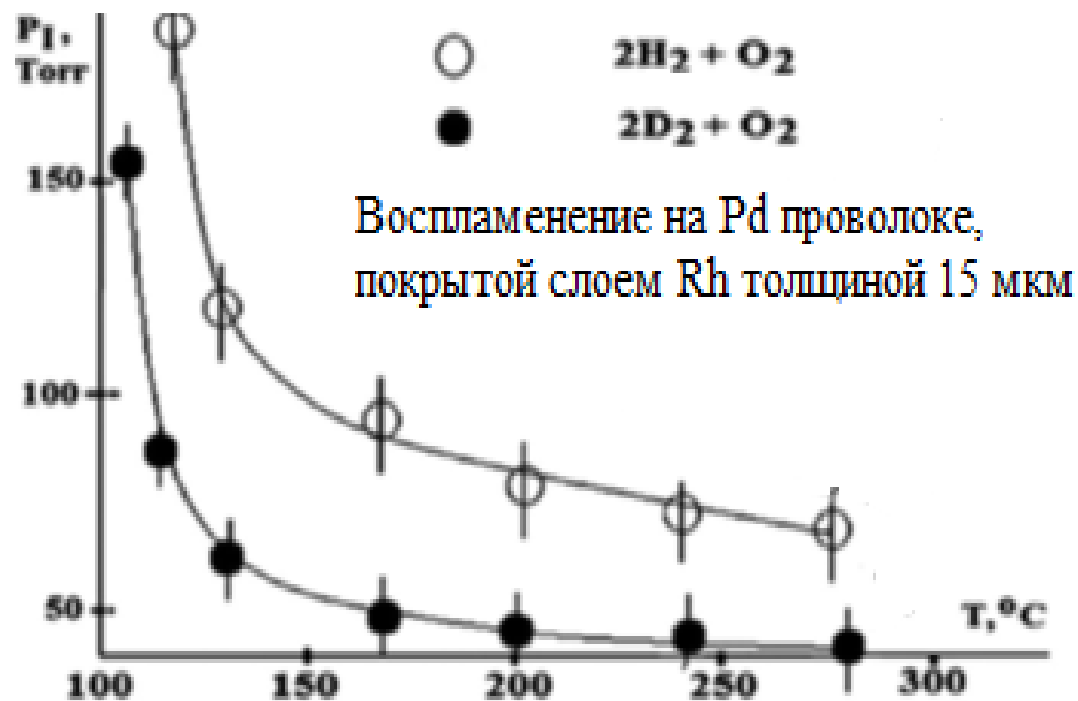


Nickolai M. Rubtsov, Alexey N. Vinogradov, Alexander P. Kalinin, Alexey I. Rodionov, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov, Boris S. Seplyarskii, The features of combustion of hydrogen and methane in oxygen and air in the presence of difluorodichloromethane additives, Springer Nature Applied Sciences, DOI 10.1007/s42452-019-1337-z

Катализ газовых реакций благородными металлами

При изучении каталитического воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ на палладиевой проволоке (Pd), покрытой слоем родия (Rh)

Обнаружено новое явление – «кинетический обратный изотопный эффект» - этот эффект заключается в том, что окисление дейтерия над поверхностью родия протекает быстрее, чем окисление водорода

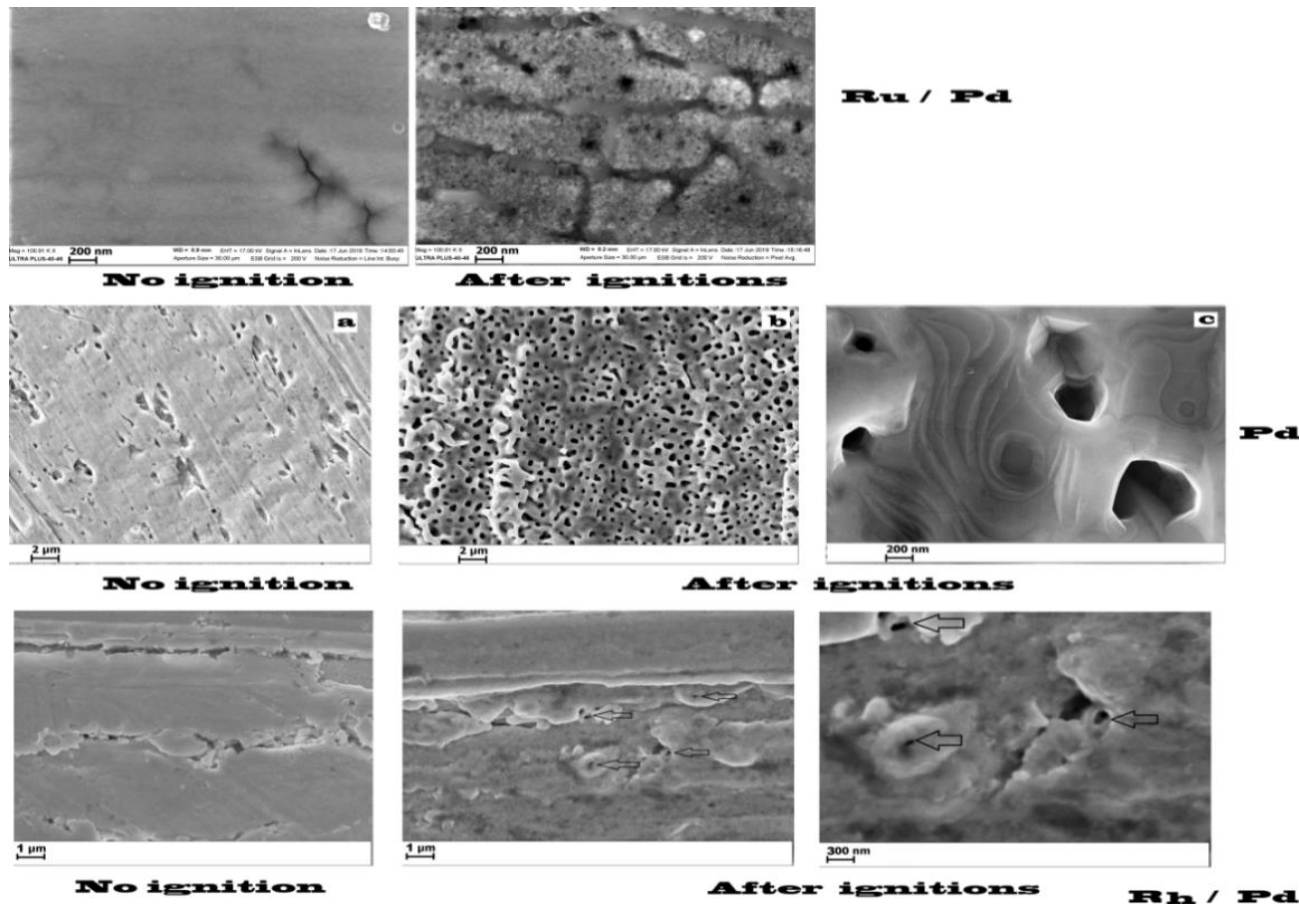


Области каталитического воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{D}_2 + \text{O}_2$ на Rh в координатах давление-температура. Справа от каждой кривой происходит воспламенение, слева - воспламенение не происходит.

Катализ газовых реакций благородными металлами

Установлено, что в ряду Rh, Ru, Pd, Pt родий (**Rh**) является наиболее активным катализатором горения водорода на его поверхности и в наименьшей степени расходуется в этом процессе.

Таким образом, наиболее устойчивый металлический родий наиболее перспективен для использования в каталитических устройствах зажигания, а также водородных рекомбинаторах на АЭС

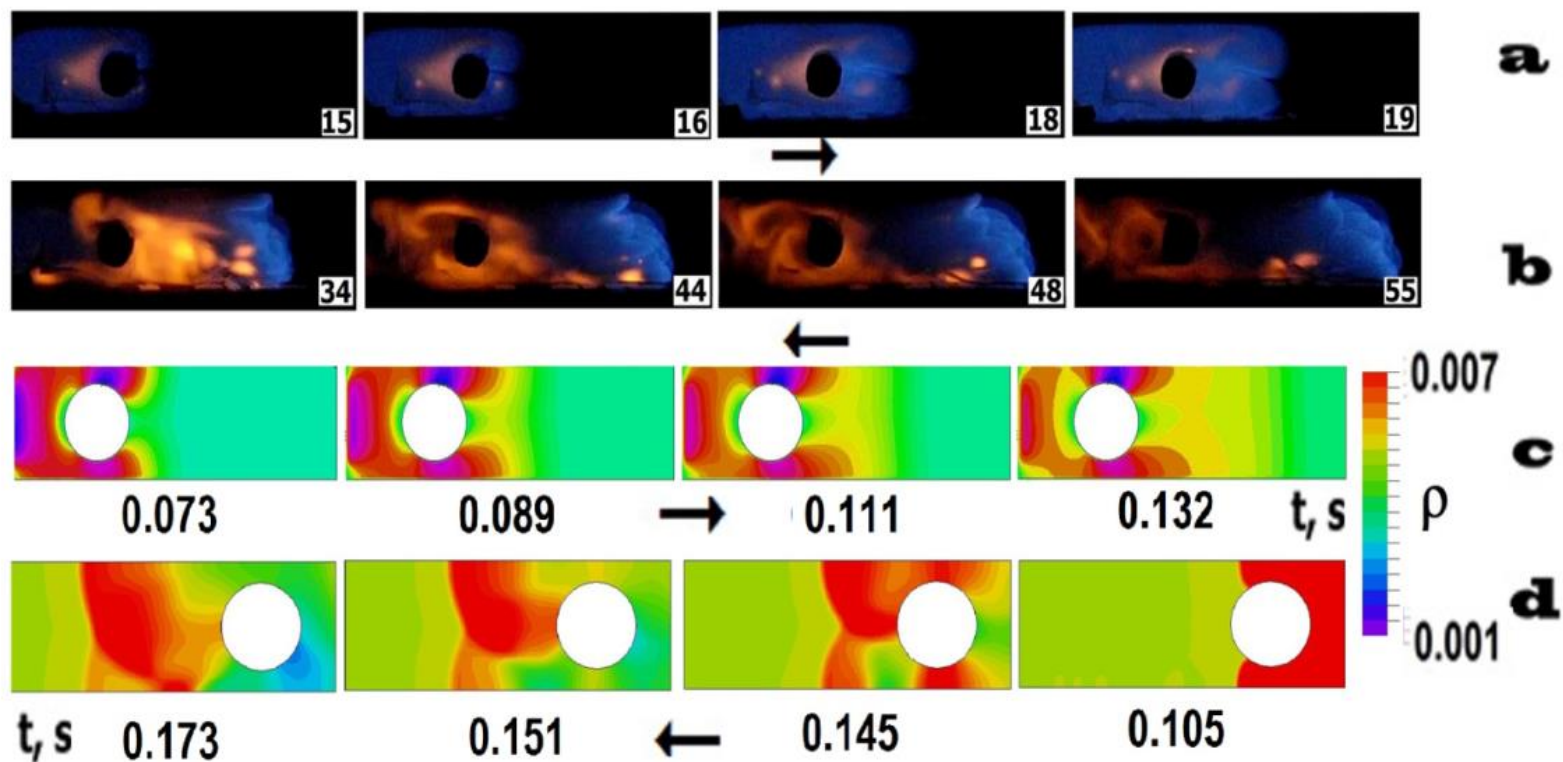


SEM-микрофотографии исходной поверхности (слева) и обработанной воспламенениями поверхности (справа). Стрелки указывают на отверстия травления.

Неустойчивости в процессах горения

- Понимание особенностей взаимодействия фронта пламени с препятствиями важны как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей при решении вопросов взрывобезопасности.
- Установлено, что фронт распространяющегося пламени перемешанной разбавленной метан-кислородной смеси не образует дорожки фон Кармана при обтекании препятствий цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако дорожка фон Кармана возникает в обратном потоке горячих продуктов.
- Показано, что система уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей и инертной среде в приближении малого числа Маха позволяет описать как режим возникновения дорожки фон Кармана в химически инертном газе, так и её отсутствие при обтекании препятствия реагирующим потоком.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными

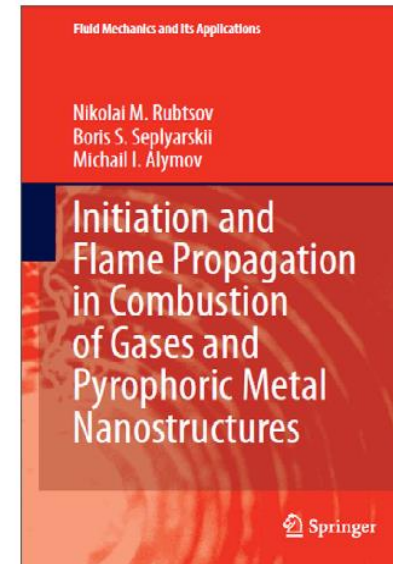
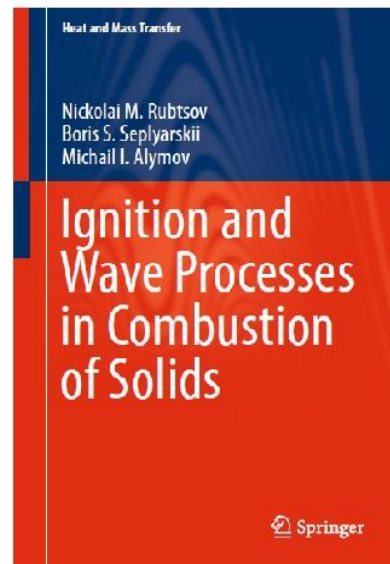
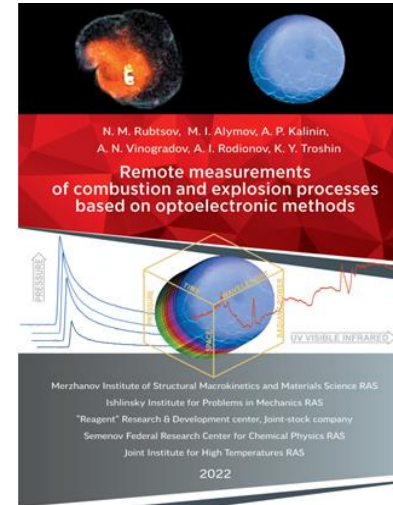
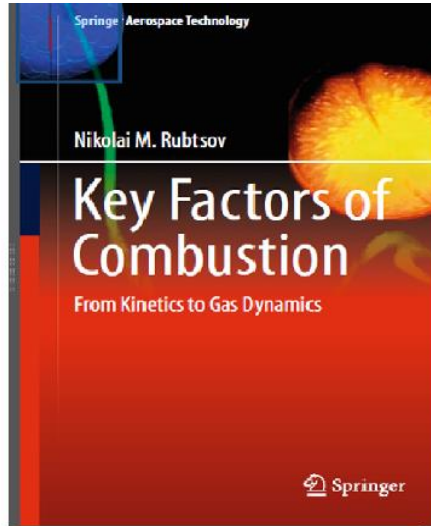
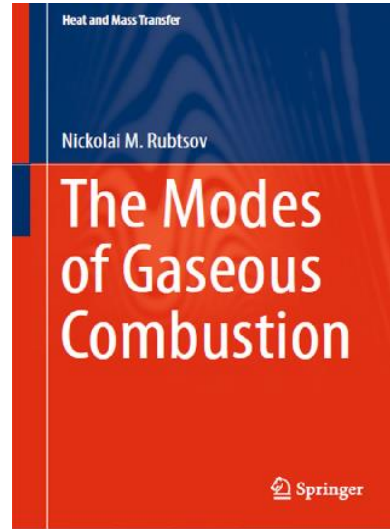


a, b - высокоскоростная цветная съемка обтекания газом смеси $15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\% \text{Ar}$ препятствия в виде цилиндра диаметром 40 мм, $P = 175 \text{ Torr}$, 600 c^{-1} , 298 К.

a - распространение пламени слева направо, **b** - распространение отраженного потока продуктов реакции справа налево.

c, d - численное моделирование изменения плотности газа при обтекании цилиндра, **c** - реагирующий поток распространяется слева направо; **d** - поток инертного газа распространяется справа налево

Монографии на основе исследований Лаборатории №1



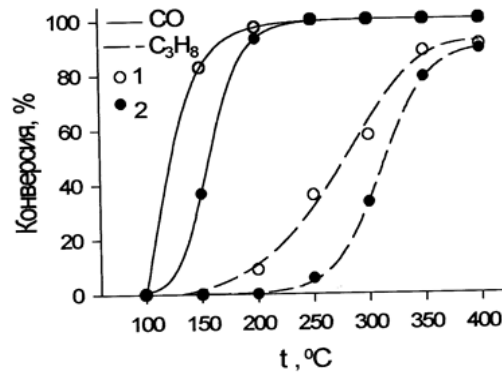
Монографии на основе исследований Лаборатории №1

1. Nickolai M. Rubtsov, The Modes of Gaseous Combustion, Moscow, Russia, Springer International Publishing, 2016.
2. Nickolai M. Rubtsov, Key factors of combustion: from kinetics to gas dynamics,, Springer International Publishing, 2016.
3. Nickolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Michail I. Alymov, Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids, Springer International Publishing AG 2017
4. М.И. АЛЫМОВ, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский. Волны горения в конденсированных средах: инициирование, критические явления, размерные эффекты. М.:РАН, 2020.
5. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Michail I. Alymov, Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal. Nanostructures, Fluid Mechanics and Its Applications, Springer Nature Switzerland AG
6. Rubtsov Nickolai M., Alymov Mikhail I., Kalinin Alexander P., Vinogradov Alexey N., Rodionov Alexey I., Troshin Kirill Ya., Remote measurements of combustion and explosion processes based on optoelectronic methods, Melbourne: AUSBUSPUBLISHERS, 2022.

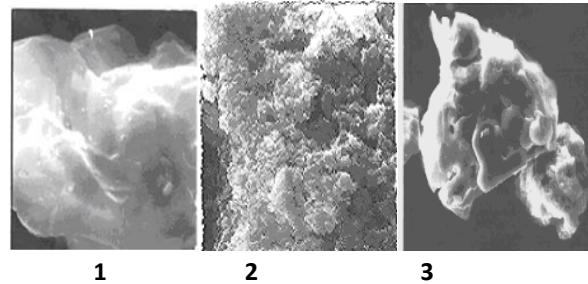
Лаборатория каталитических процессов (№ 3, зав. лаб. Борщ Вячеслав Николаевич)

Гетерогенный катализ. Катализаторы на сиалоновых носителях Глубокое окисление CO и углеводородов

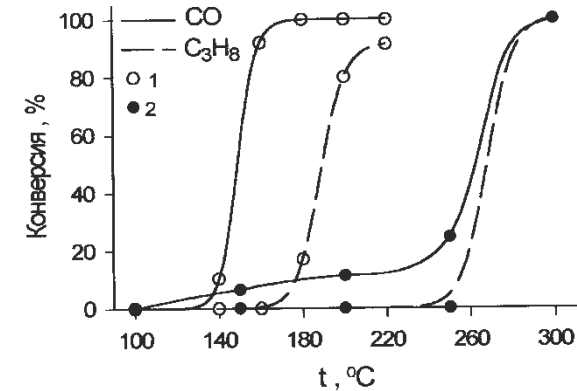
Структура β -сиалонов $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_7\text{N}_{8-z}$ ($z=1,3,4$), представляет собой совокупность двух подрешеток, построенных из тетраэдров $[\text{SiN}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. Катализаторы получались путем нанесения оксидов 3d-металлов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, а также KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в одиночных, двойных и тройных сочетаниях. Наиболее активным в глубоком окислении оказался катализатор с нанесением Co_3O_4



Глубокое окисление CO и пропана на катализаторах: 1 - ШПК-1 (0.1% Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 2 - 11,4% Co_3O_4 на сиалоне Z=1



СЭМ поверхности сиалонов: 1 – исходный сиалон Z=3, активированный в растворе FeCl_3 , 3 - активированный в растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$



Глубокое окисление CO и пропана на катализаторах: 1 - 6,8% Co_3O_4 на сиалоне Z=3, активированном в растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 2 – ШПК-1

Окислительная димеризация метана

Катализатор	Смесь газов	t, °C	V, ч ⁻¹	% C ₂ H ₄ *	% C ₂ H ₆ *	Селективность C ₂ H ₄ / ΣC ₂ , %
Ca-Сиалон, Co, Mn, K, Cl	CH ₄ +O ₂ +N ₂	800	1500	4,8	4,7	50,5
Ca-Сиалон, Co, Mn, K, Cl	CH ₄ +O ₂ +Ar	800	1500	15,3	9,0	63,0
Сиалон Z=1, Co	CH ₄ +O ₂ +N ₂	860	3000	15,8	4,7	77,0
Сиалон Z=1, Mn, K	CH ₄ +O ₂ +N ₂	890	3000	16,4	6,2	72,6
Сиалон Z=1, Co, Nd	CH ₄ +O ₂ +Ar	800	1600	17,8	5,4	76,7

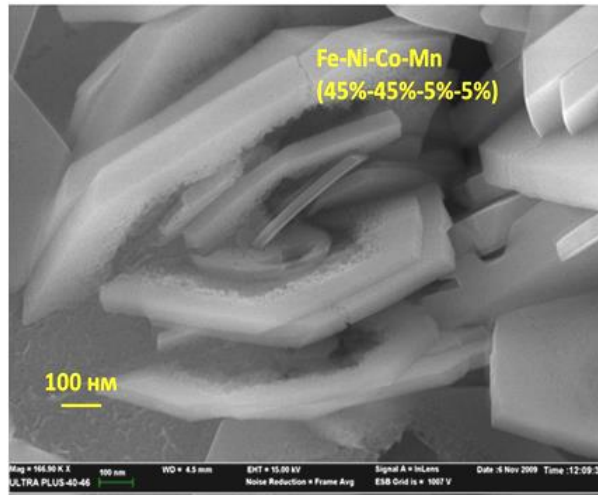
* - на пропущенный метан

Полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе СВС-интерметаллидов

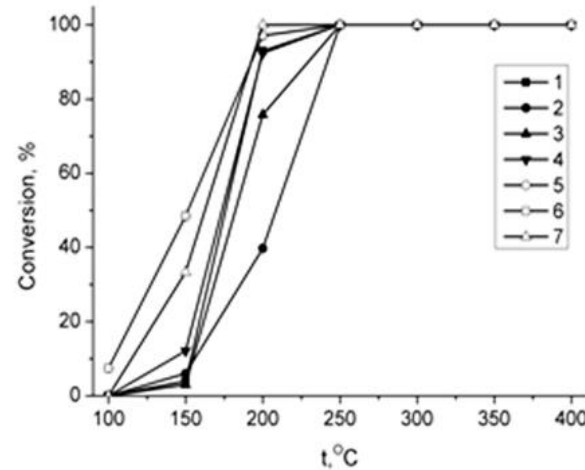
Основные этапы получения полиметаллических катализаторов:

- синтез СВС-интерметаллидов из оксидов: $\Sigma M_xO_y + \alpha Al \rightarrow [\text{интерметаллидный сплав}] + \nu Al_2O_3$
- выщелачивание интерметаллидного сплава в растворе NaOH или KOH
- стабилизация раствором H_2O_2

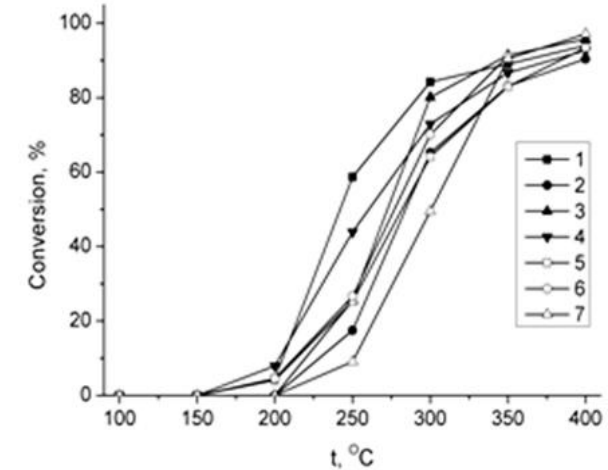
Катализаторы глубокого окисления



Морфология поверхности
Fe-Ni-Co-Mn катализатора



Окисление CO
на Fe-Ni-Co-Mn катализаторах с соотношением Fe:Ni от 10:75 (1) до 70:15 (7)



Окисление пропана
на Fe-Ni-Co-Mn катализаторах с соотношением Fe:Ni от 10:75 (1) до 70:15 (7)

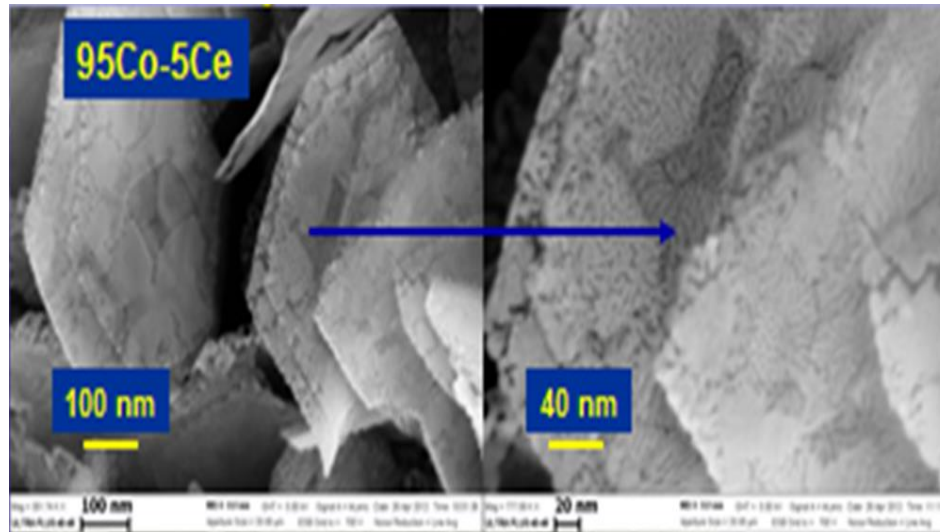
Синтезированы катализаторы на базе Ni и Fe с добавками Co, Mn, Se. Была показана их высокая активность в процессах глубокого окисления CO и углеводородов. Катализаторы нашли опытно-промышленное применение в реакторах дожигания выхлопных газов дизель-генераторов.

Полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе СВС-интерметаллидов

Катализаторы процесса Фишера-Тропша

Процесс Фишера-Тропша: $nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$

Состав катализаторов: Co, Ni, V, Zr, Ce, La



Морфология поверхности
Co-Ce катализатора

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

Активность и селективность полученных катализаторов
по сравнению со стандартным Co-Re катализатором

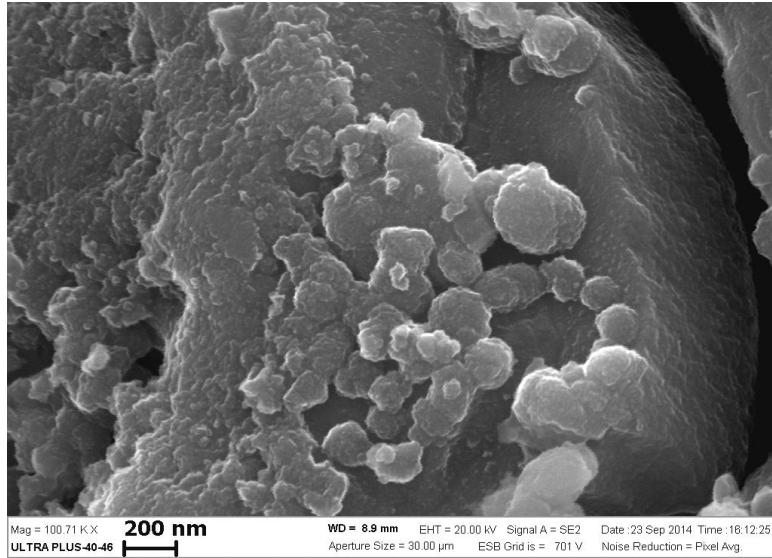
Синтезированные катализаторы продемонстрировали высокую активность и селективность по выходу целевой фракции C₅₊. Близкое к 1 значение показателя Андерсона-Шульца-Флори (АШФ α) свидетельствует о содержании в продуктах тяжелой (дизельной) фракции. Катализаторы не требуют предварительной активации в атмосфере водорода. Хорошая теплопроводность катализаторов предотвращает возникновение локальных очагов перегрева и ухудшение показателей процесса.

Полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе СВС-интерметаллидов

Катализаторы процесса гидроочистки дизельного топлива

Процесс гидроочистки заключается в деструктивном гидрировании серосодержащих соединений в составе дизельной фракции с образованием H_2S

Состав катализаторов: Mo, Ni, Co



Морфология поверхности катализатора гидроочистки

Результаты испытания Mo-Ni катализатора на пилотной установке. $t = 8$ ч, $P=3.5$ МПа, $V= 1$ ч⁻¹, H_2 :сырье = 300 нсм³/см³

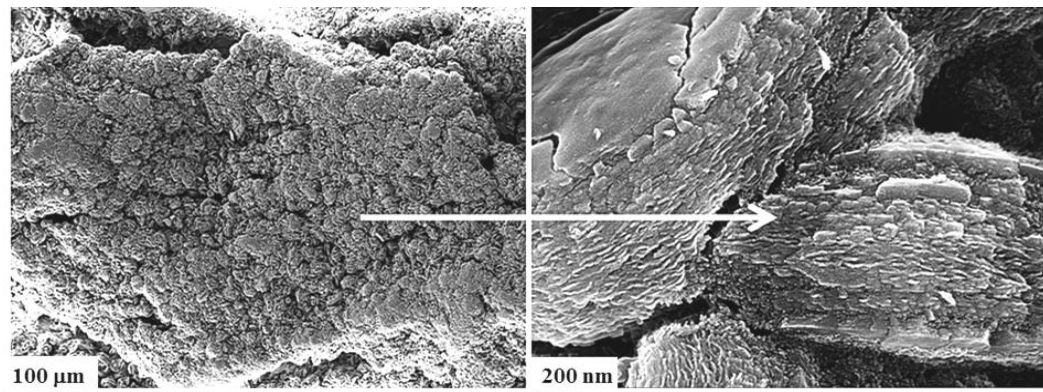
Катализатор	Время от начала опыта, ч	Начальное содержание общей серы, ppm	Содержание серы в катализате, ppm при температуре, °C			
			250	320	350	400
80Mo-20Ni	2	9900	8285	92	56	130
	6	9900	8745	68	31	307

Катализатор был загружен в реактор без предварительного сульфидирования и прокалики. Показана его высокая активность, повышающаяся в ходе эксперимента. Степень очистки за один проход достигла 99.7%.

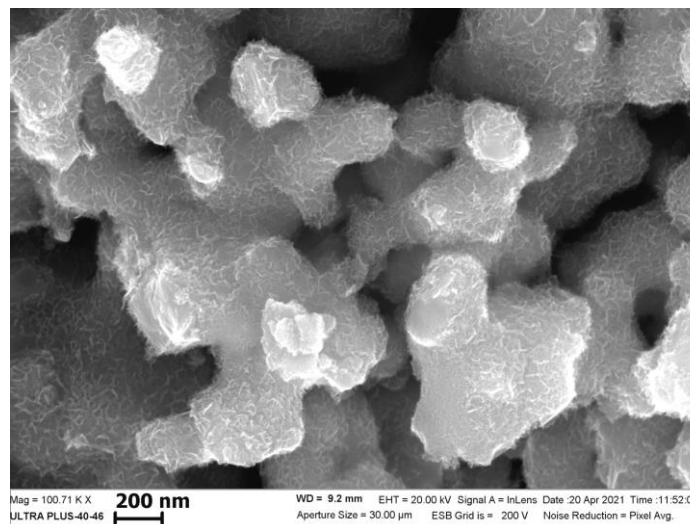
Функционализация диоксида углерода как основного компонента парниковых газов

Разработаны катализаторы гидрирования CO_2 до различных продуктов.

На полиметаллических Fe-, Ni- и Co-содержащих катализаторах, получаемых из СВС интерметаллидов, была получена широкая гамма легких углеводородов C_1 - C_4 , включая непредельные (пропилен, бутадиен)



На пористых каталитических блоках, сформированных из нанопорошков Ni, при атмосферном давлении получены тяжелые углеводороды (до C_{21}) и длинноцепочечные кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды)

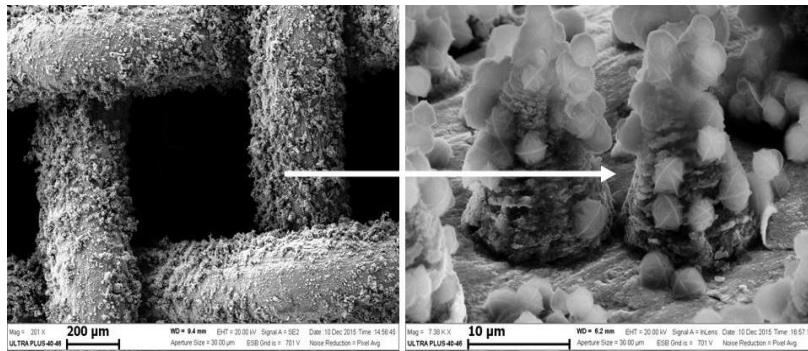


Катализаторы на основе активированных полиметаллических сплавов

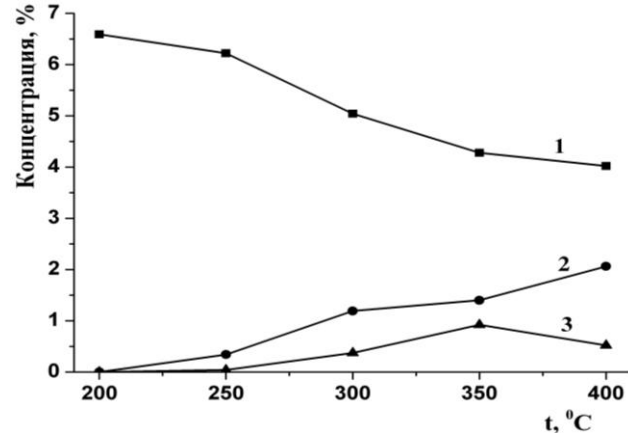
Методика получения:

1. Алитирование поверхности – прокатка в порошке алюминия или с нанесенной суспензией алюминиевого порошка при температуре 620-650°C в течение 2-4 часов.
2. Разрушение образованного интерметаллидного слоя путем выщелачивания в растворе щелочи
3. Промывка и стабилизация раствором H_2O_2 .

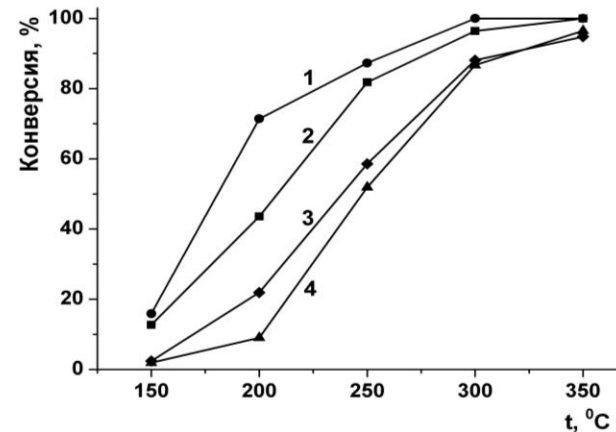
Толщина разрыхленного наноструктурированного слоя составляет ~ 50 мкм. Удельная поверхность активированной сетки достигает 9 м²/г. Были получены активированные сетки из нержавеющей стали, фехраля и нихрома. Прошли испытания на каталитическую активность в процессах глубокого окисления, гидрирования CO_2 и пиролиза метана, а с добавками благородных металлов – в разложении N_2O и восстановлении NO_x метаном.



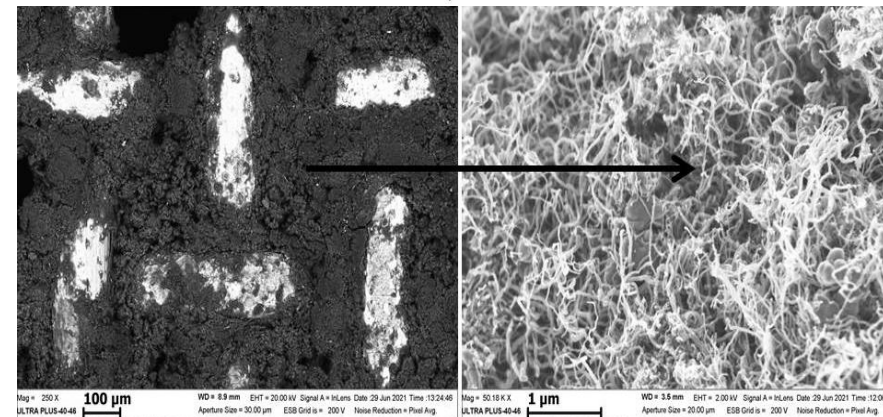
Морфология поверхности активированной сетки из нержавеющей стали



Гидрирование CO_2 на активированной сетке из нержавеющей стали: 1 – CO_2 , 2 – CH_4 , 3 – CO



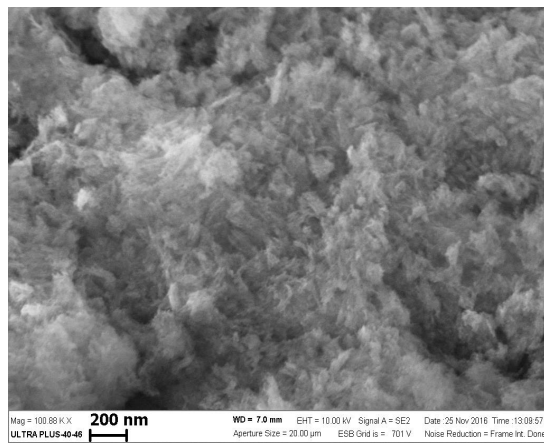
Глубокое окисление CO и пропана на активированной сетке из нержавеющей стали: 1,3 – CO , 2,4 – пропан, 1,2 – первый опыт, 3,4 – второй опыт



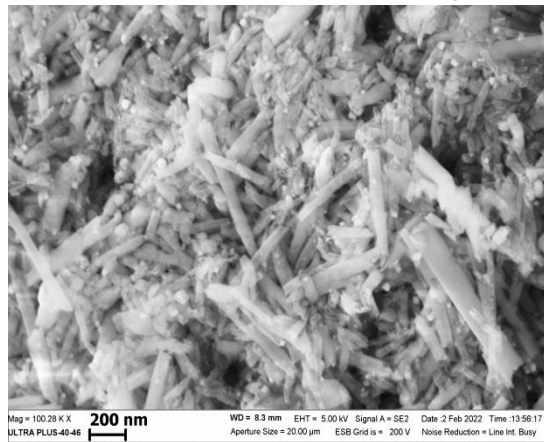
Пиролиз метана на активированной нихромовой сетке при 600°C. Образование многослойных углеродных нанотрубок.

Нанесенные катализаторы, получаемые в процессе низкотемпературного горения

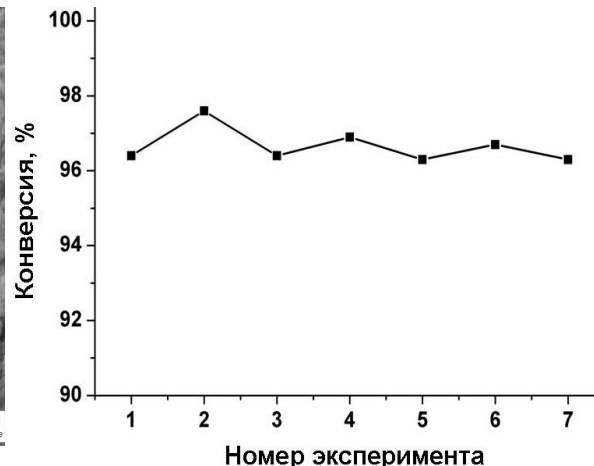
Катализаторы получались путем пропитки носителя смесью растворов окислителя (нитратов металлов) и горючего (мочевины, лимонной кислоты, сахарозы, сорбита), сушки и нагрева в токе аргона до инициирования реакции горения. Образцы обрабатывались раствором пероксида водорода и высушивались. В качестве носителей использовались γ - Al_2O_3 , силикагель, цеолиты NaA, NaX, ZSM-5, галлузит (алюмосиликатные нанотрубки). Активная фаза включала такие металлы, как Co, Ni, Mn, Ce. Катализаторы были испытаны в реакциях глубокого окисления CO и пропана, а также в гидрировании CO_2



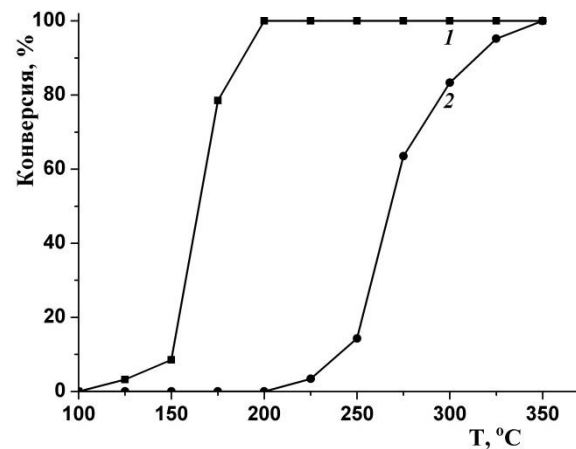
Морфология поверхности катализатора Co10-Mn5/ γ - Al_2O_3



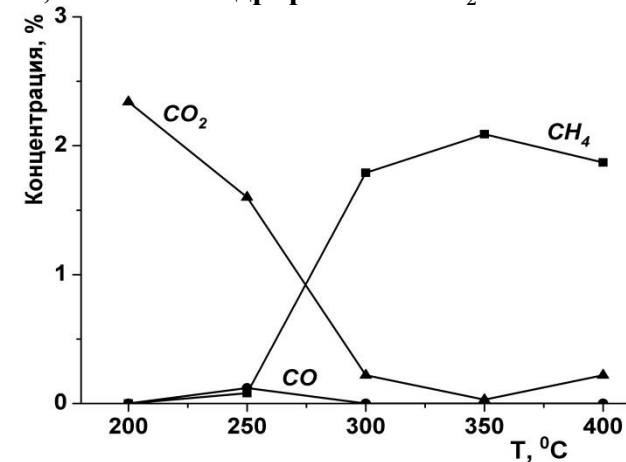
Морфология поверхности катализатора Co5-Ni5/галлузит



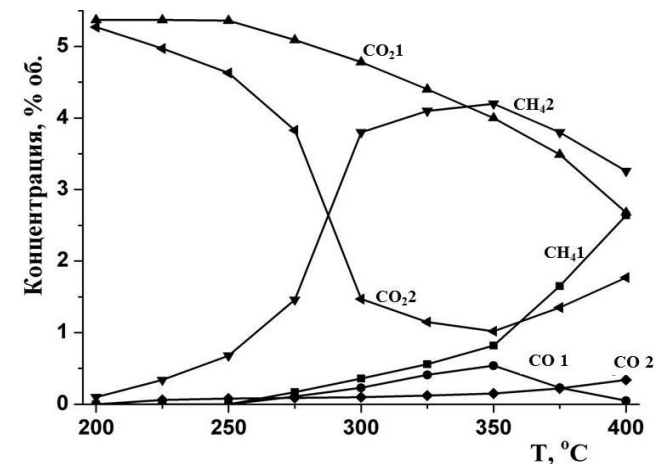
Стабильность катализатора Co10-Mn5/NaX при 350°C и 120000 ч⁻¹ в глубоком окислении пропана



Глубокое окисление CO (1) и пропана (2) на катализаторе Co5-Ni5/галлузит



Гидрирование CO_2 на катализаторе Co10-Ni10/ZSM-5



Гидрирование CO_2 на исходном (1) и восстановленном (2) катализаторе Co5-Ni5/галлузит

Гомогенный катализ

Каталитическое моно- и поликарбонилирование этилена



R=H, алкил, ацил

Среды: спирты, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Патент РФ № 2134682



Среды: CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ $n=700-800$

Патент РФ № 1636417



Среда: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ $m=1-3$

Каталитические системы

1. Безгалогенные соединения Pd [$\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{Pd}(\text{Acac})_2$]
2. Органические фосфины $\text{PR}_m\text{Ar}_{3-m}$ ($m = 0-2$)
 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-5$)
3. Промотор – сульфокислоты

Типы каталитических систем

A: $\text{PdA}_2 = \text{PR}_m\text{Ar}_{3-m}$ ($m = 0-2$) ($n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)

B: $\text{PdA}_2 + \text{P}[\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}(\text{H})]\text{Ph}_2$

B: $\text{PdA}_2 + \text{PPh}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-PPh}_2$ ($\text{H}_2\text{O}, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)

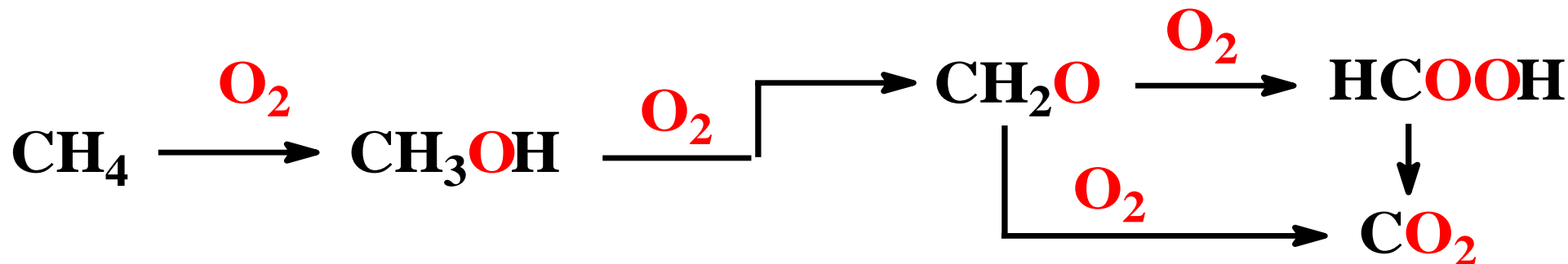
B: только поликарбонилирование

Окисление алканов

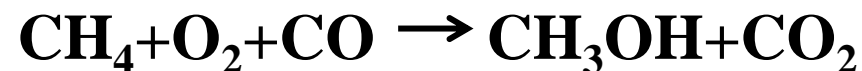
Гетерогенный газофазный катализ.

$T=300-350^{\circ}\text{C}$

Низкая селективность: продукты глубокого окисления



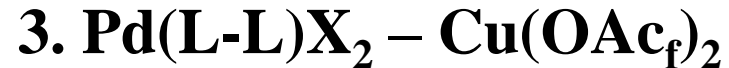
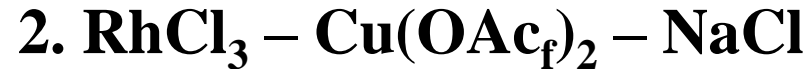
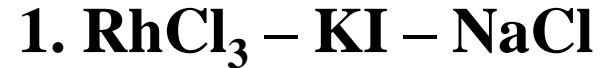
Гомогенный жидкофазный катализ. $T=80-120^{\circ}\text{C}$



Высокая селективность: защита спирта от дальнейшего окисления осуществляется путем этерификации.



Каталитические системы



трудноокисляемые N-содержащие лиганды:

L-L = a,a-Vipy, o-Phen, X = Cl, Br

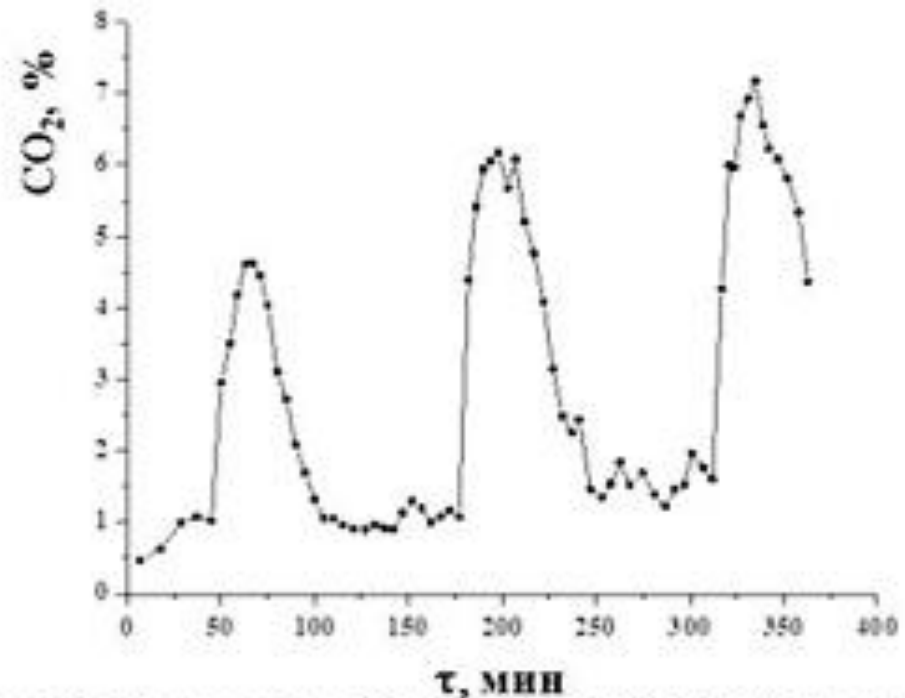
Условия: 80-120°C, P_{общ} ≤ 60 атм

Среда: H₂O/CF₃C(O)OH=1:1 (моль)

На системах (2) и (3) при окислении пропана образуется н- и изо-пропанола. Если в качестве сокатализаторов вместо соединений меди используются гетерополикислоты, то в ходе окисления пропана образуется преимущественно ацетон. С применением различных методов изучены механизмы реакции и показано, что процесс протекает по внешнесферному молекулярному механизму.

Гетерогенизация гомогенных систем

Для повышения технологичности процесса, ведутся работы по гетерогенизации гомогенных каталитических систем с использованием различных носителей. На некоторых гетерогенизированных системах в ходе модельной реакции окисления СО обнаружены длиннопериодические осцилляции активности.



Окисление СО на системе $\text{Rh-Cu-C}_3\text{F}_7\text{COOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T=70^\circ\text{C}$

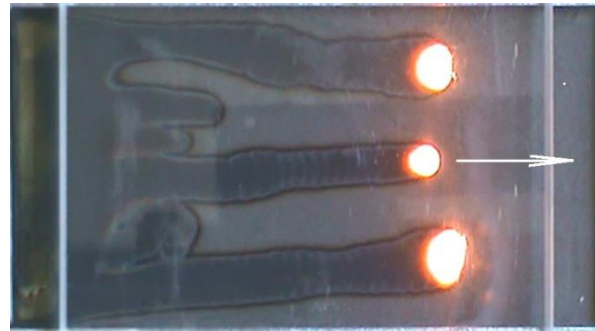
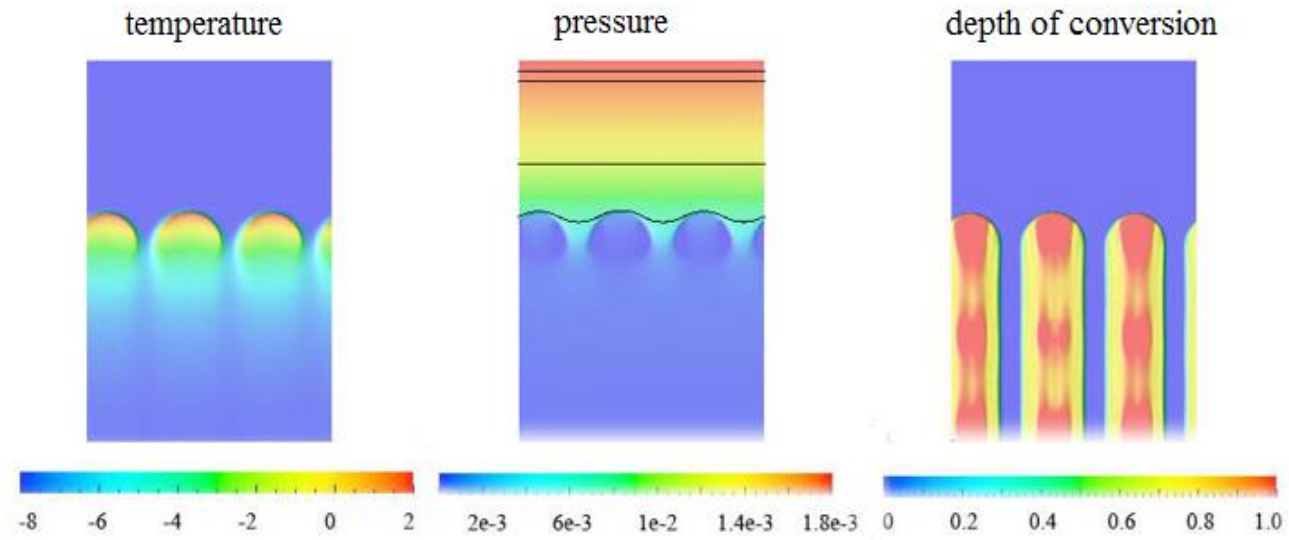
Лаборатория нелинейных процессов (№ 4, зав. лаб. Кришеник Петр Михайлович)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ

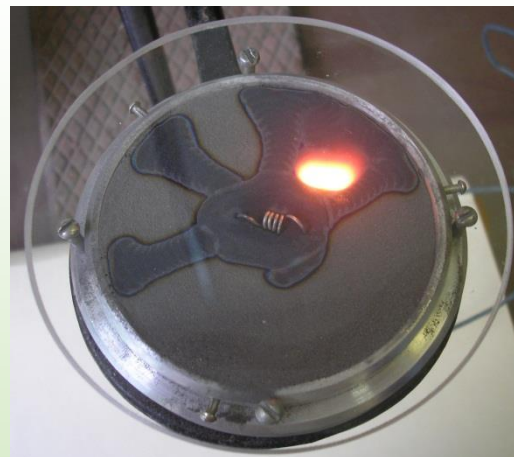
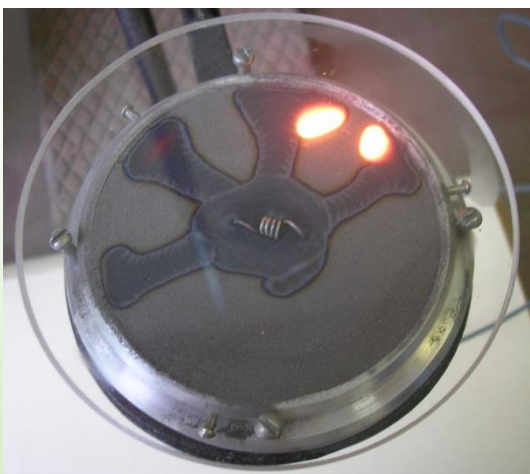
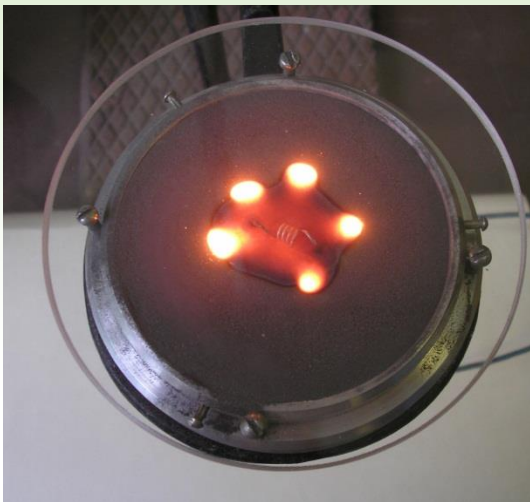
Исследование критических явлений при горении гетерогенных систем

1. Моделирование процессов горения высокоэнергетических пористых сред в условиях гравитационного силового воздействия.
2. Формирование и распространение ячеистых режимов горения порошкообразных сред: тепло-фильтрационная неустойчивость, гидродинамическая неустойчивость горения.
3. Развитие квазиизобарической теории горения пористых систем.
4. Применение метод молекулярно-динамического моделирования для анализа процессов горения.
5. Исследование устойчивости перехода горения через фигурную границу контакта химически активных гетерогенных слоев с учетом фазовых переходов (инициирование гетерогенного состава волной горения).

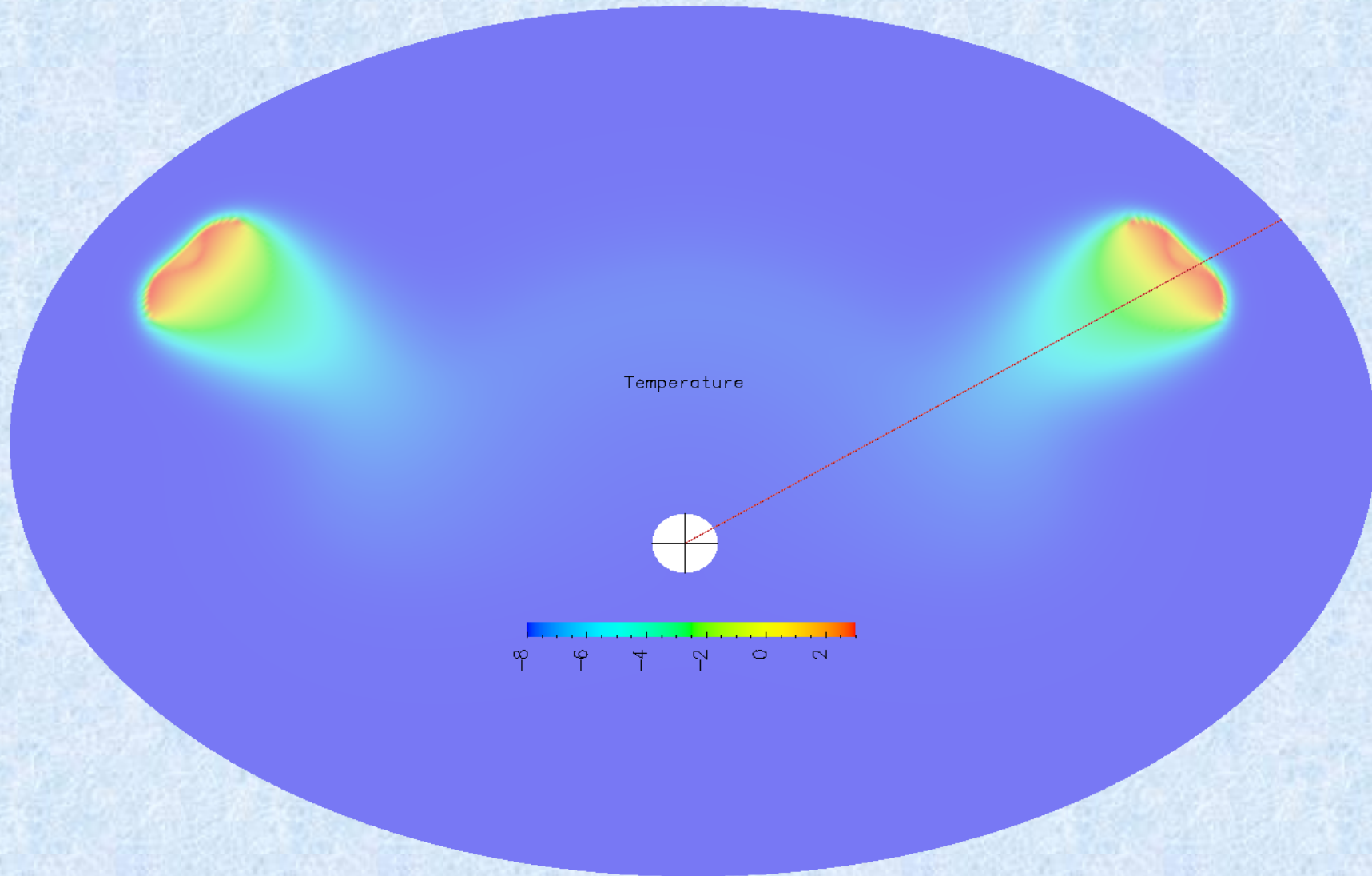
Распространение ячеистых волн горения



Фрагменты процесса горения

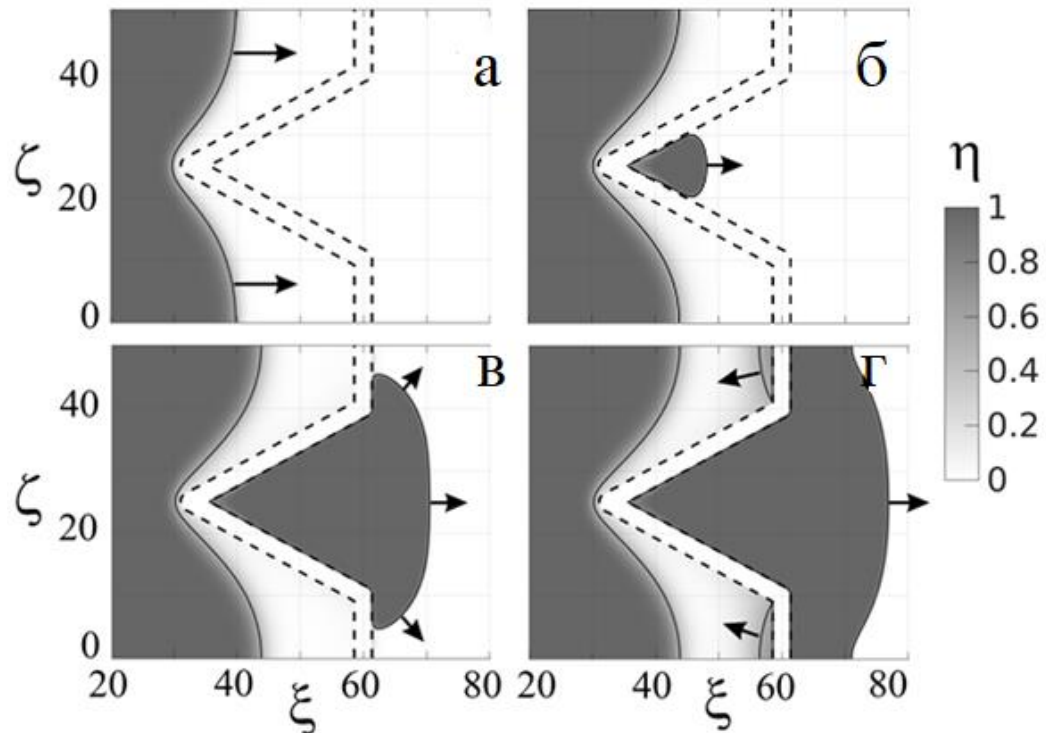
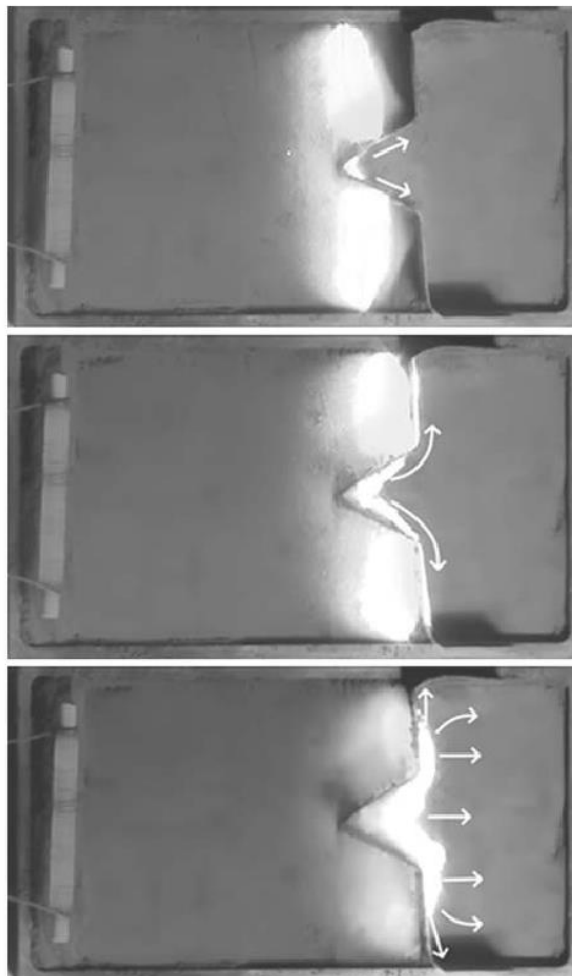


Две ячейки



Исследование аккумуляции тепловой энергии при переходе волны горения через преграду

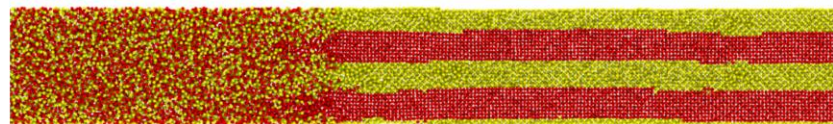
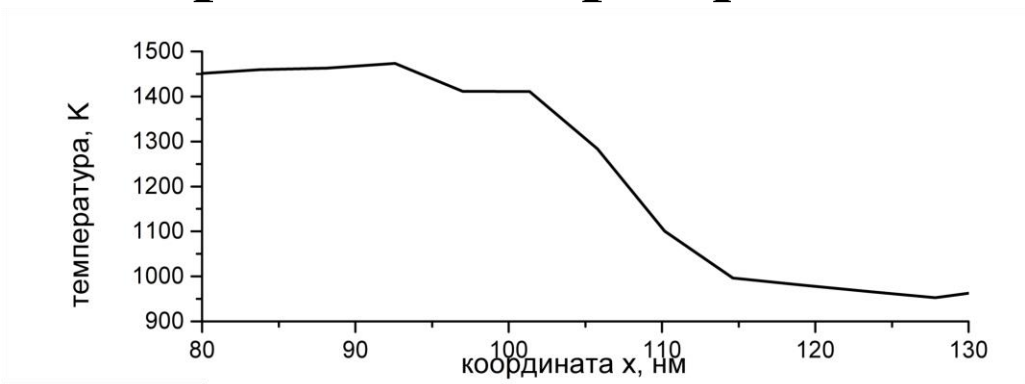
Выполнено расчетно-экспериментальное исследование перехода безгазовой волны горения через клинообразную инертную преграду. Исследована динамика переходного режима горения в околокритических условиях его существования.



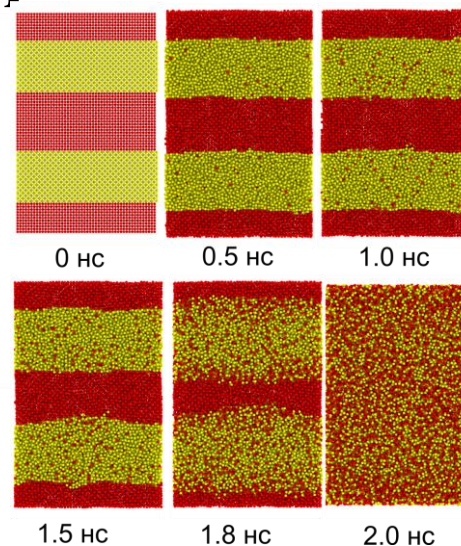
Поля глубины превращения в различные моменты времени

Переход волны горения из хромово-алюминиевого термита в железотитановый термит жт25

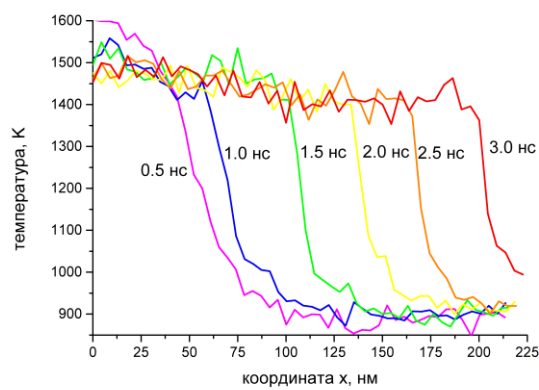
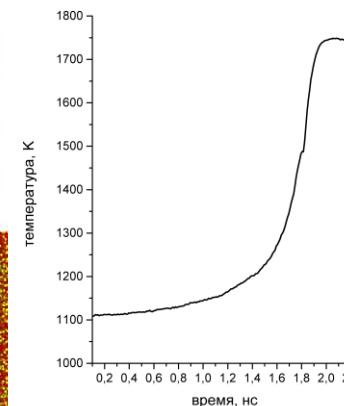
Молекулярно-динамическое моделирование процесса твердофазного горения в системе Ti/Al



Синтез в волновом режиме горения



Синтез в режиме теплового взрыва



Температурные профили волны горения

Показана возможность моделирования процесса синтеза методом теплового взрыва и методом СВС. 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.

Горение слоевых конденсированных сред с учетом диффузионного смешения реагентов

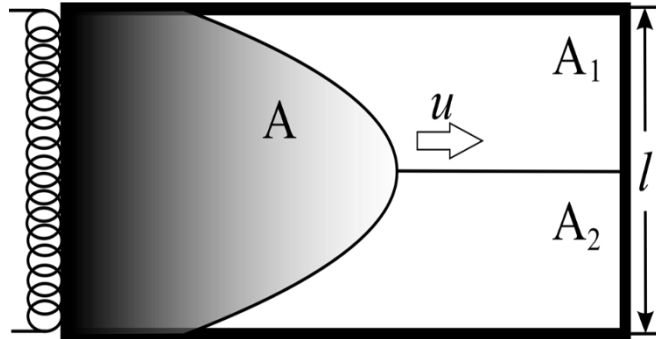
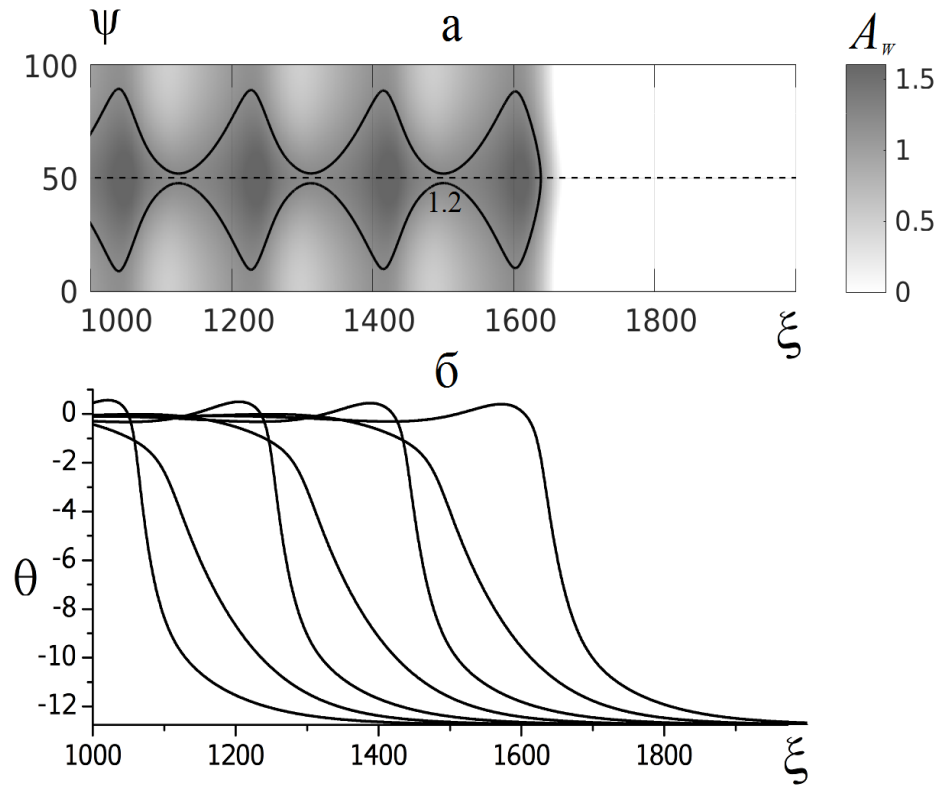


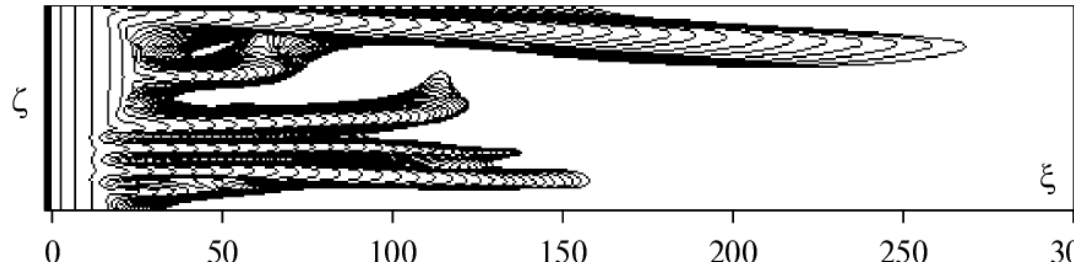
Схема горения двухслойной системы. Скорость распространения горения u , концентрации реагентов A_1 , A_2 , концентрация продуктов горения A .



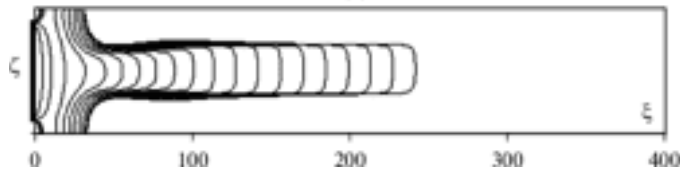
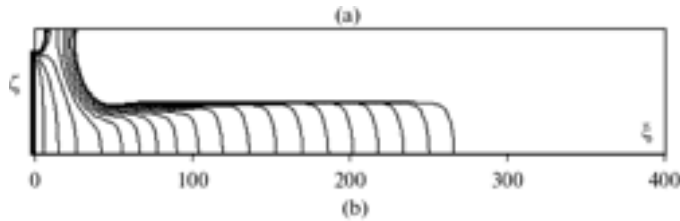
Поле меры неоднородности продукта реакции A_w (а) и пространственно-временное распределение температуры при распространении горения по границе контакта слоев (б).

Гидродинамическая неустойчивость фильтрационного режима

распространения фронта горения в пористой среде



Результаты численного моделирования (Алдушин, Ивлева) по фильтрационному горению в спутном потоке газа при различных способах зажигания.



В первом случае реакция инициируется по всему торцу реактора, во втором — локально (симметрично и асимметрично). Установлено, что причина неустойчивости плоского фронта и формирование фингеров является повышенная проницаемость продуктов сгорания по сравнению с проницаемостью исходной пористой среды.

Процесс горения опилок в фильтрационном потоке воздуха (Алдушин, Браверман). Распространение фронта горения, инициированного равномерно на входе потока, осуществляется в режиме древообразного фингера. Образование фингеров является крайне неблагоприятным фактором в практике сжигания пористых сред, т.к. приводит к неполноте сгорания.



**Материалообразующие процессы горения:
СВС-металлургия**

Введение: СВС-металлургия, возможности

1. Закономерности горения и химического превращения смесей термитного типа.
2. Формирование состава и структуры продуктов горения
3. Примеры практической реализации

ИСХОДНЫЕ СМЕСИ И ХИМИЧЕСКИЕ СХЕМЫ



A_i - metal oxide (MoO_3 , WO_3 , CrO_3 , V_2O_5 , TiO_2)

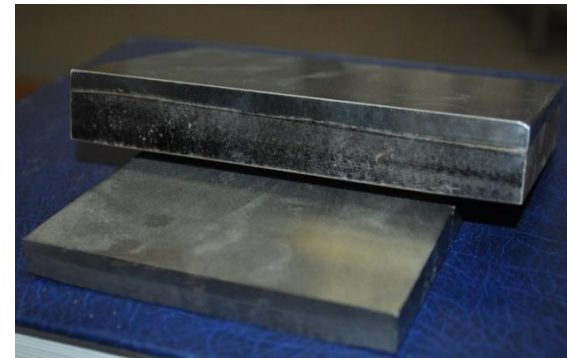
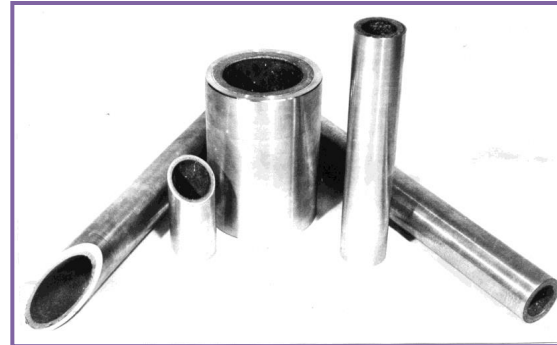
R - reductants (Al, Mg, Ca, Zr и др.)

B - nonmetal (C, B, Si, N_2 , B_2O_3 , SiO_2 и др.)

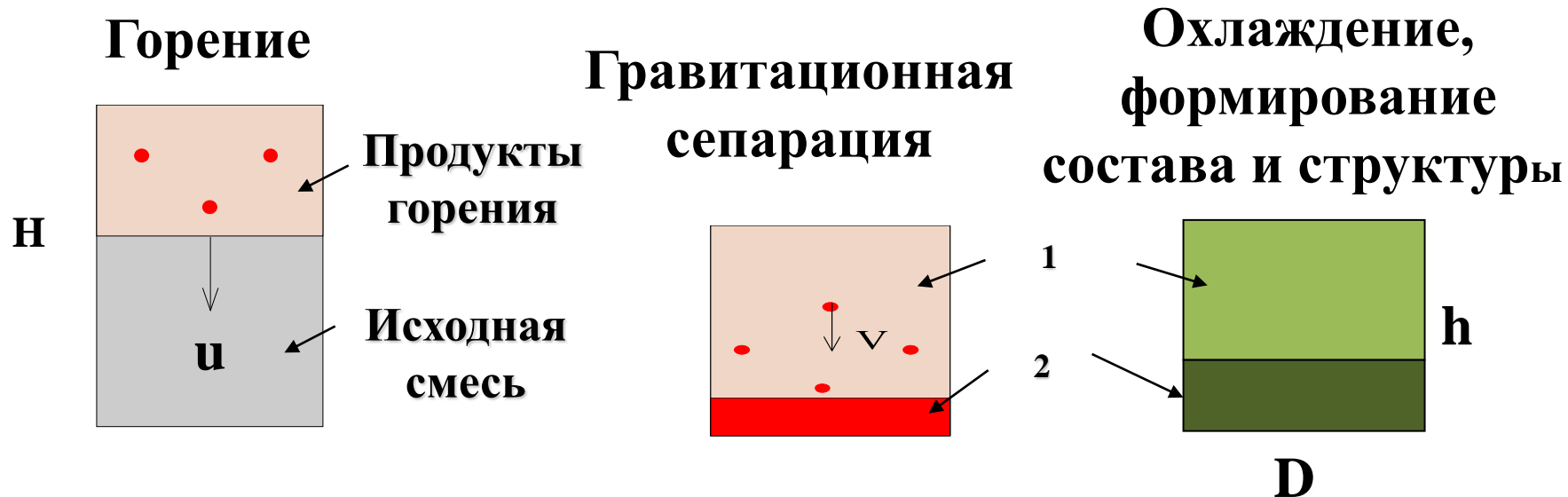
C - compound (Mo-C, W-B₂, Cr-Si, V-N, КМ и др.)

Расчетная адиабатическая температура горения смесей
может составлять 2 500 – 3 500 К и выше

Возможности СВС-металлургии



СТАДИЙНОСТЬ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ



(1) – оксидная фаза, (2) – металлическая фаза

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ВРЕМЕНА ПРОЦЕССОВ

Время горения: $t_1 = H / u$, $u^2 \sim (1/d^{n_R}) \exp(-E/RT_{\Gamma})$

Время сепарации: $t_2 = h/v$, $v = (\rho_2 - \rho_1)d_m^2 g / 18\mu$

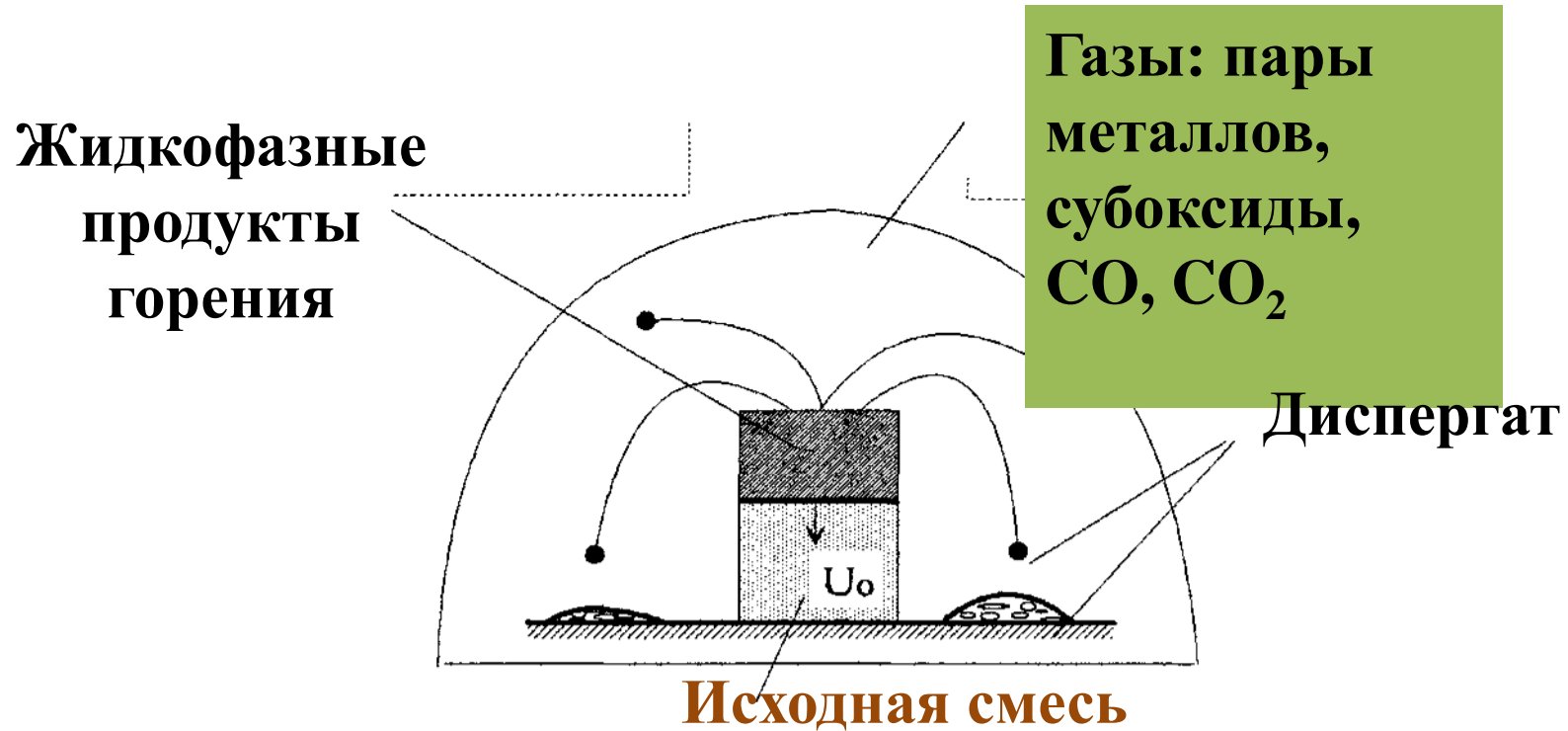
Время охлаждения: $t_3 \sim (D^2 / a) \exp(-E/(T_{\Gamma} - T_{пл}))$

НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ ТУГОПЛАВКИХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

$$T_{\Gamma} > T_{пл}; t_3 > t_2 > t_1$$

Закономерности горения и химического превращения смесей термитного типа

Горение при атмосферном давлении



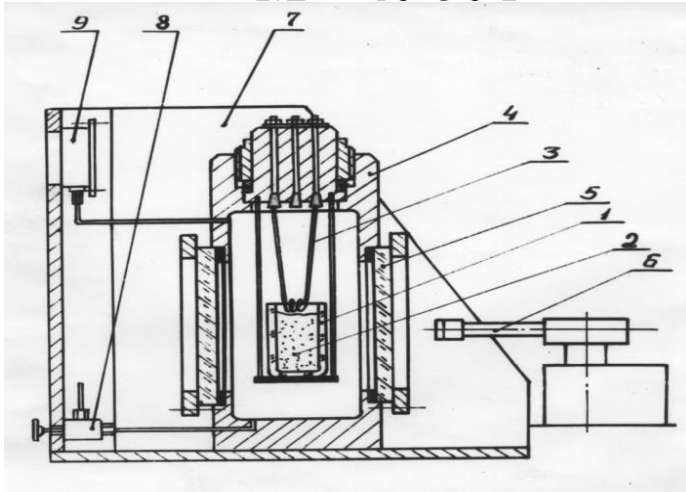
Эксперименты показали, что повышенное давление газа и центробежное воздействие (перегрузка) подавляют разброс смеси при горении.

Экспериментальные установки

Лабораторный реактор

$P = 0,2-16,0 \text{ МПа}$

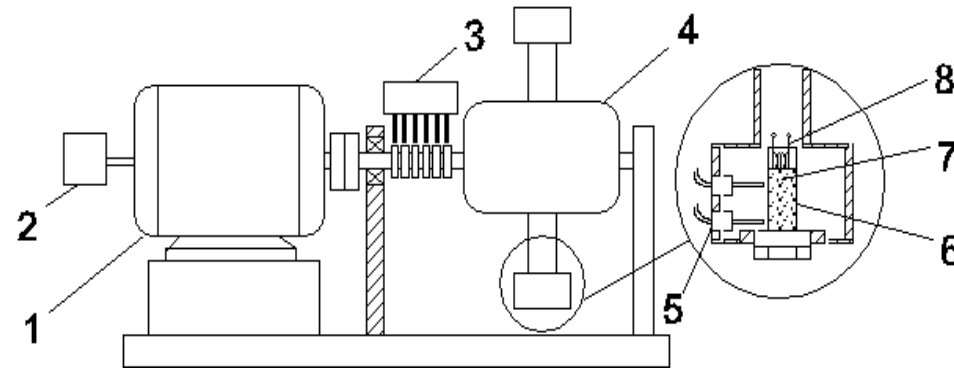
$M = 40-50 \text{ г}$



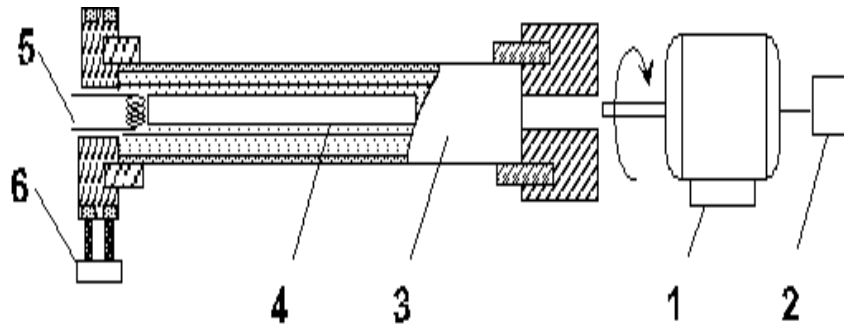
Радиальная центрифуга

$a/g = 10-1000$

$M = 40-50 \text{ г}$



Радиальная центрифуга

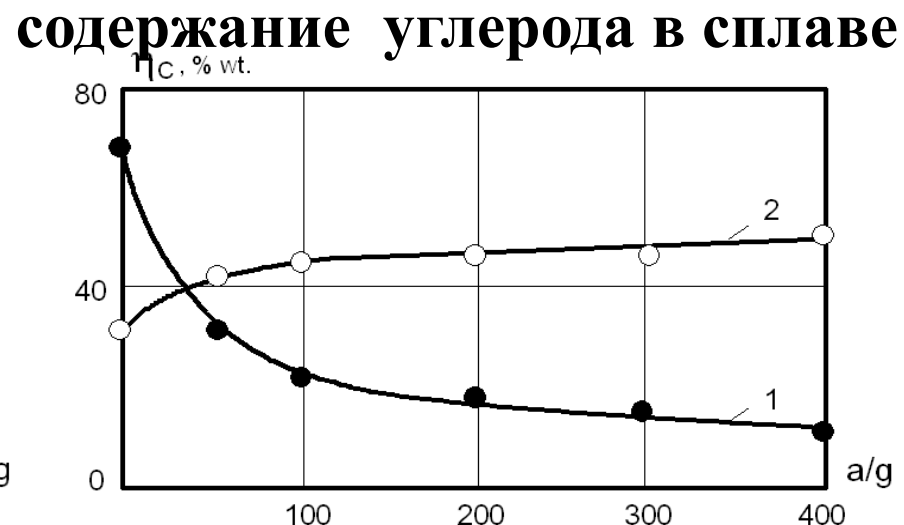
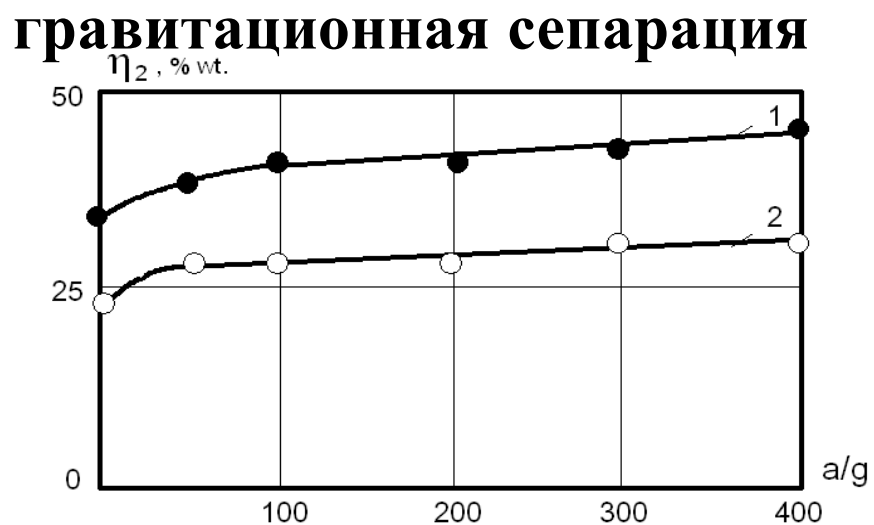
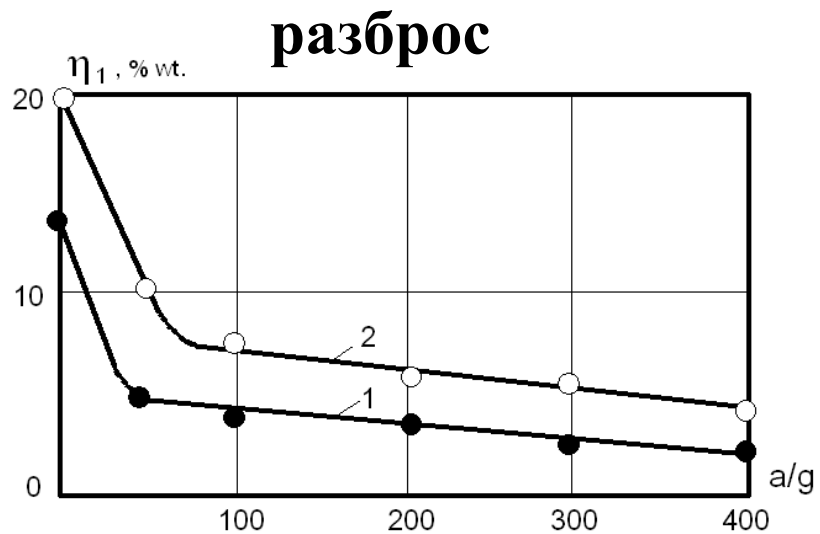


Для предотвращения растекания расплава продуктов горения эксперименты необходимо проводить в тугоплавких формах (графит, кварц)

Влияние перегрузки на характеристики СВС-металлургии

Исходная смесь: $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$

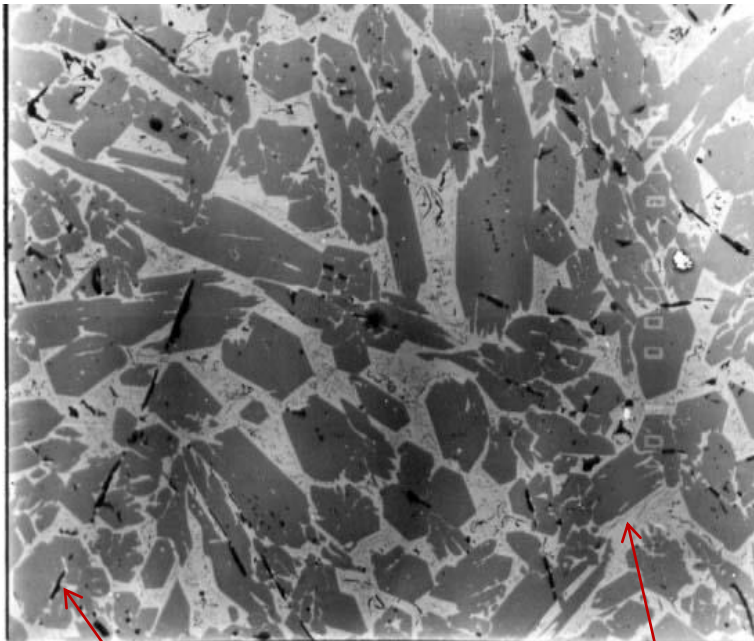
1) С-графит, $d_c = 200\text{-}250$ мкм, 2) Сажа, $d_c < 0,1$ мкм



ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Композиционные материалы с металлической матрицей (твердые сплавы)

70% Cr_3C_2 + 30% Ni-Al

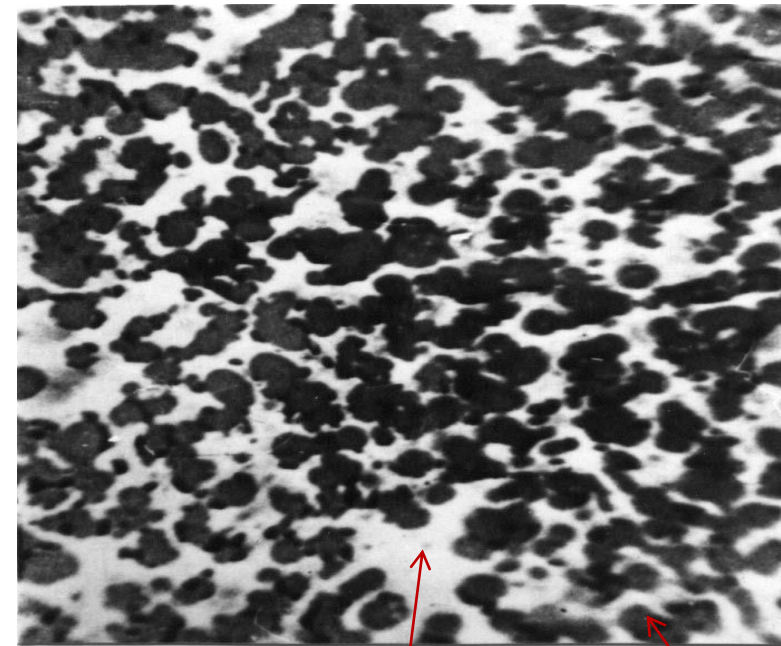


Cr_3C_2

NiAl

x300

70% Cr-Ti-Mo-C + 30% Ni-Al

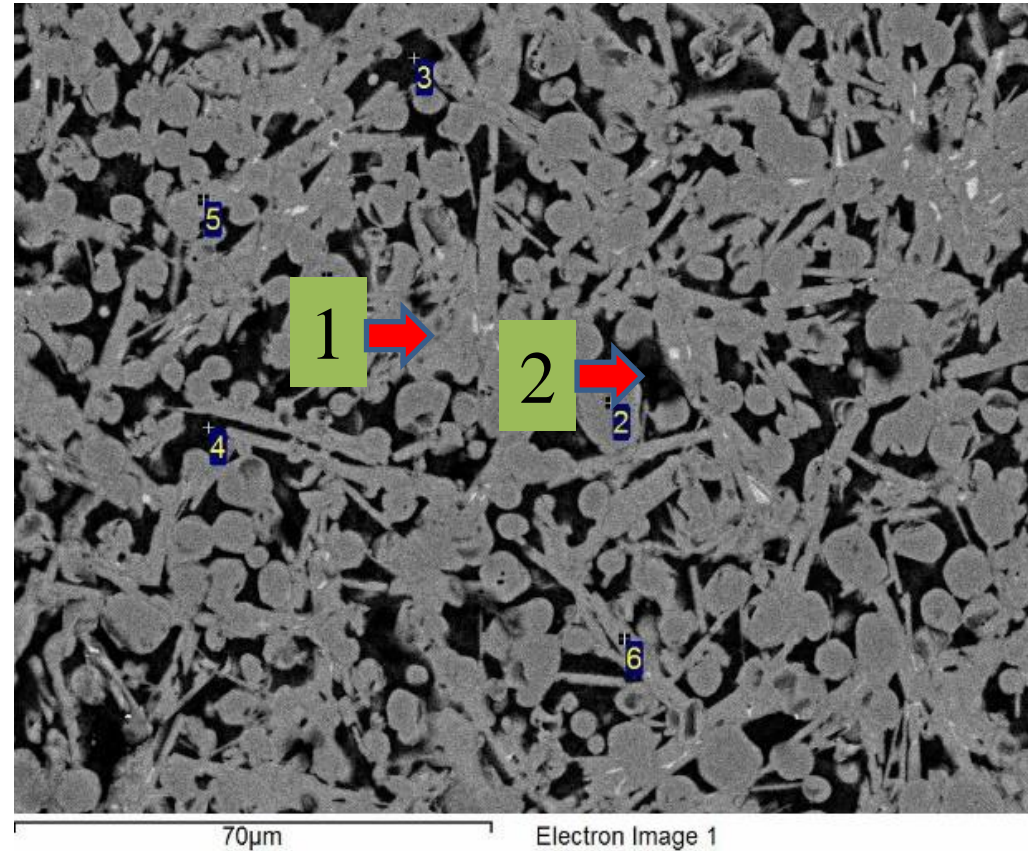


NiAl

Cr-Ti-Mo-C

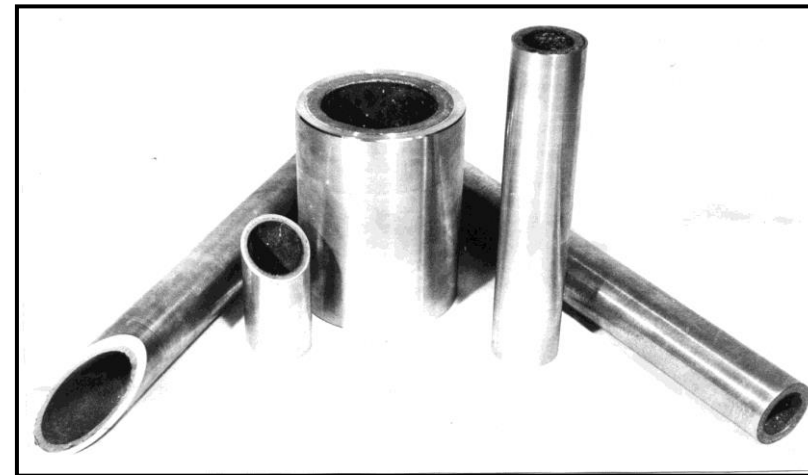
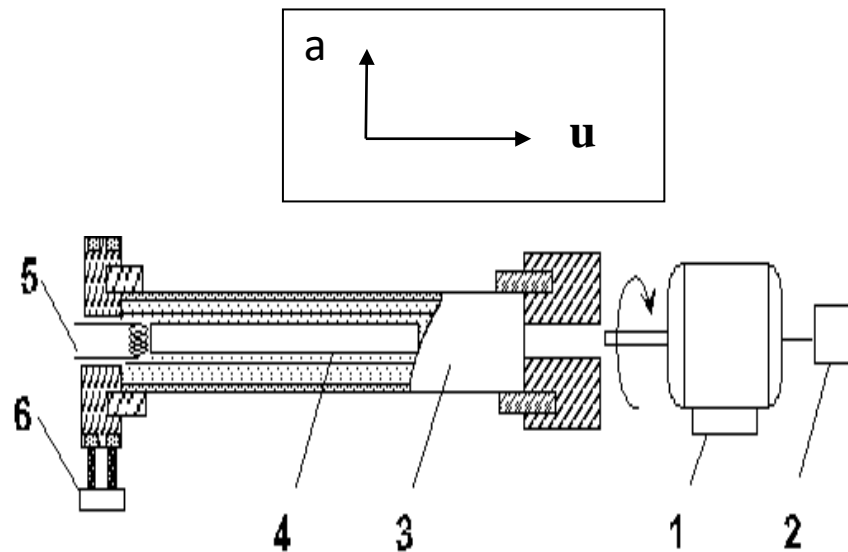
Композиционные материалы с оксидной матрицей

Ti/C/Al + Al₂O₃/CaO



1-Ti/C/Al, 2-Al₂O₃-CaO

Центробежная СВС-технология труб



Двухслойные трубы: Fe-Al₂O₃

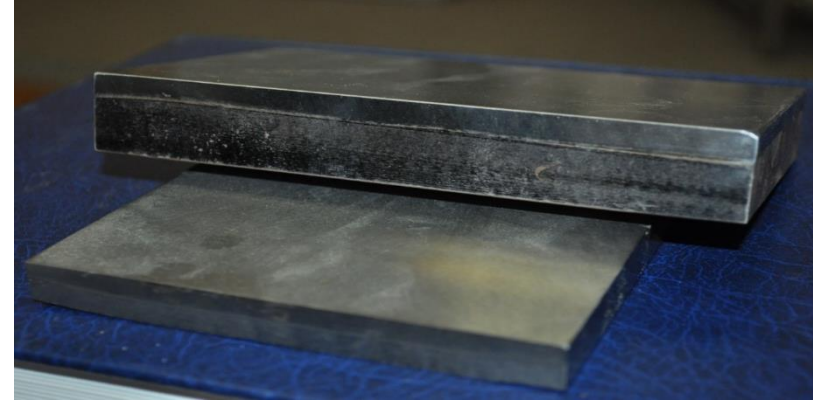
Трубная центробежная установка

- (1) электромотор, (2) тахометр,
- (3) ротор, (4) tube SHS product,
- (5) Вольфрамовая спираль,
- (6) коллектор



Однослойные трубы: Ti/C/Fe/Al₂O₃

СВС-НАПЛАВКА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ



Thickness of coating from 1-10mm.

Исходные смеси и химическое превращение



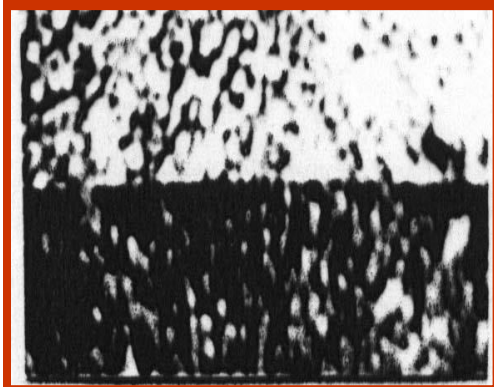
A_i - metal oxide (WO_3 , $CaCrO_4$, MoO_3 , TiO_2 , NiO , CoO) и др.)

B_k - nonmetal (C, B, Si etc.)

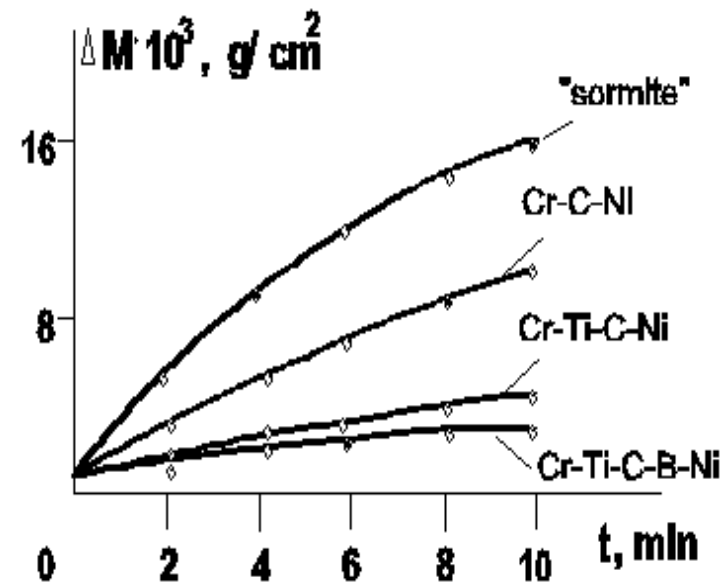
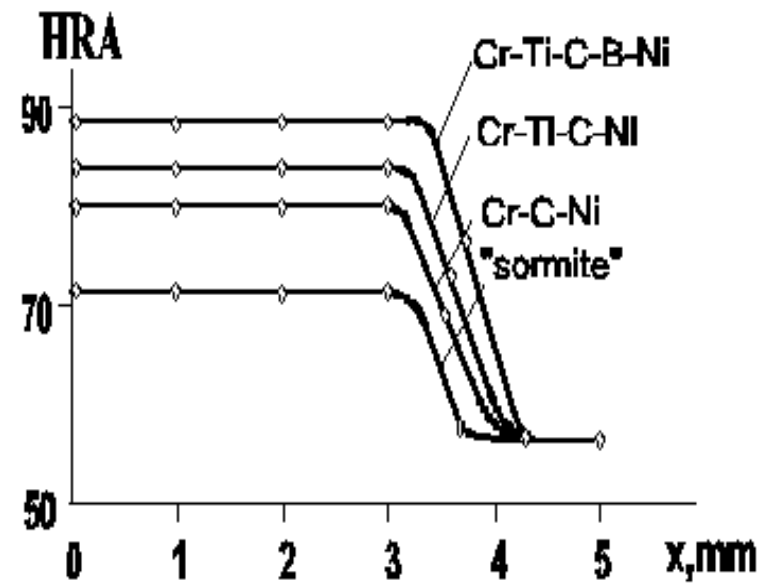
D - сплавы (Cr-C-Ni, Ti-Cr-C-Ni, Ti-Cr-B-Ni, Ti-Mo-B-Ni и др.)

СТРУКТУРА, ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СВС-ПОКРЫТИЙ

Cr/C/Ni-сталь



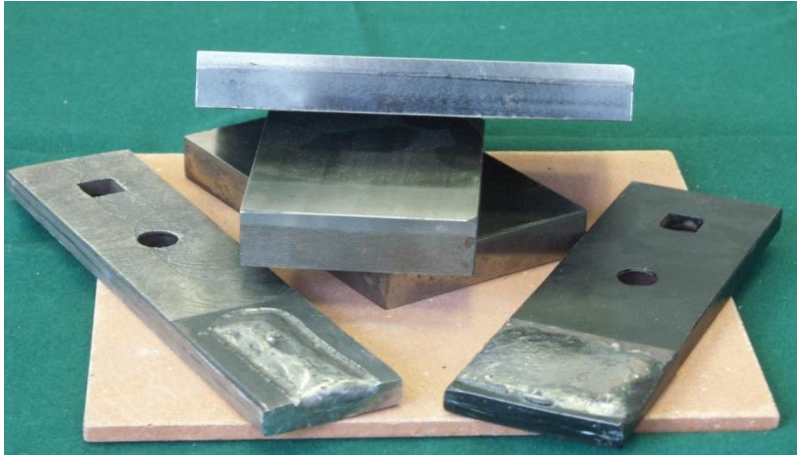
Thickness of coating
from 1-10 mm



**Примеры практической реализации
(кооперация с предприятиями, ВУЗами и НИИ)**

СВС-НАПЛАВКА НА ДЕТАЛИ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

(Cr/Ti/C/Ni/Al – сталь)



ЛОПАТКИ СМЕСИТЕЛЕЙ

ИСМАН-НПО Черметмеханизация



**ДЕТАЛИ СЕЛЬХОЗМАШИН
(ОБРАБОТКА ПОЧВЫ)**

**ИСМАН-
НИИ ТРАКТОРСЕЛЬХОЗМАШ)**

Повышение ресурса в 3-5 раз

Центробежная СВС-технология труб с защитным слоем из корунда

ИСМАН-Трубный завод (Селятино)

(транспорт абразивных материалов и агрессивных жидкостей)



**Трубы с защитным слоем из
корунда**

**Повышение
износостойкости труб
в 20-30 раз**

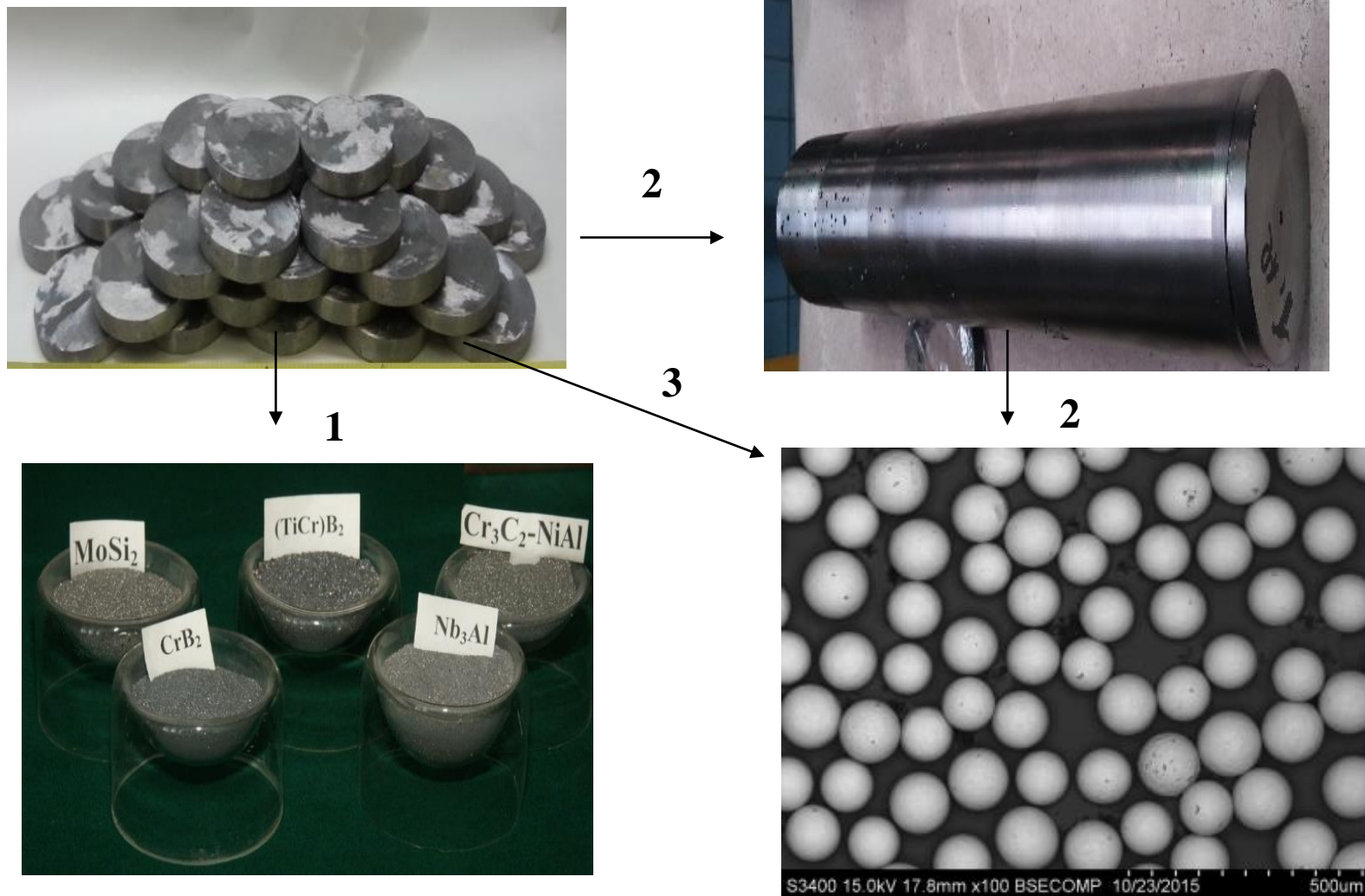


**Стенд для определения
абразивной стойкости**

Абразивная смесь

- Вода – 75%
- Корунд -25%

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ И ГРАНУЛ

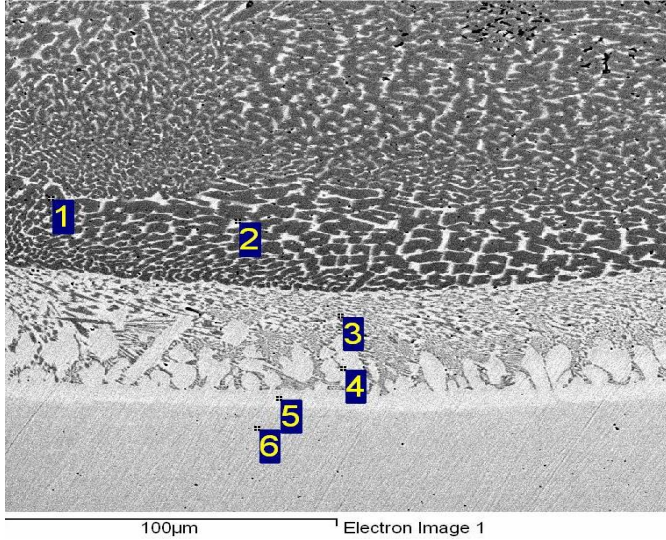


Варианты гранулирования:

1-механический; 2-центробежно-плазменный;

3-газовая атомизация

Практическая реализация СВС-порошков и гранул [ИСМАН, Metallurg (Электросталь), БУРМАШ (Самара), Завод Салют (Москва)]



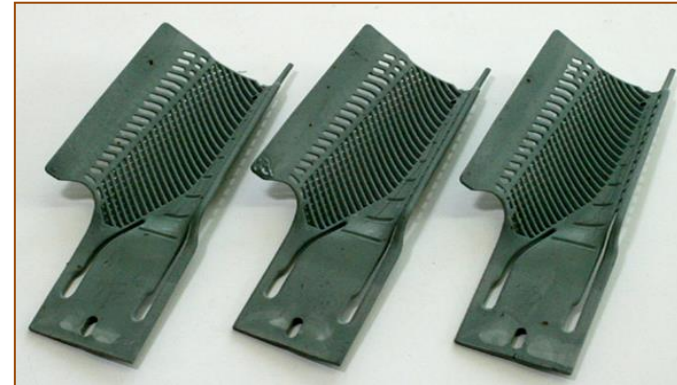
Лазерная наплавка твердых сплавов (Ti/Cr/C/Ni) на сталь



Абразивный инструмент из I2O3/Cr2O3 для обработки твердых сталей



Литейные формы и формообразующие стержни их оксидных материалов (Al2O3/Cr2O3) и SiO2/Cr2O3 для изготовления лопаток ГТД и ГТУ



**Электродные материалы, из порошков твердых сплавов,
полученных методом СВС-металлургии (ИСМАН, Техникорд,
ВНИИСТ, Институт Электросварки им. Патона)**



**Шнур (Al_2O_3/Cr_2O_3) для
плазменных пистолетов**

**Электроды ($Cr/Ti/W$) для
электродуговой наплавки**

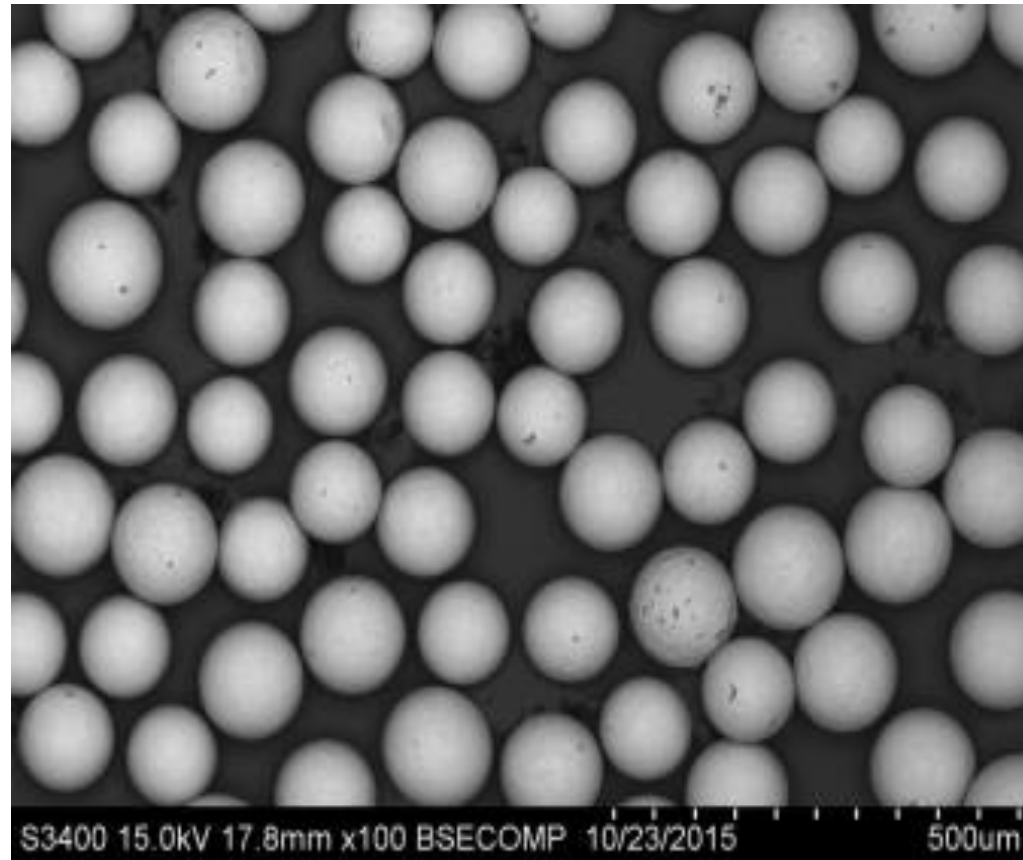
**Наплавочные порошковые ленты ($Cr-C-Ni$)
для автоматической электро-дуговой наплавки**

**СВС-фильтры для нейтрализация продуктов сгорания
(CO, C_xH_y, NO_x сажа) дизельных топлив
(ИСМАН – СИНТЕКРАЙЗ)**



Резервный энергетический комплекс

**Получение сферических гранул из Ni-Al, TiAl,
Co-Nb-Cr и др. для аддитивных технологий
(ИСМАН, МИСИС, КОМПОЗИТ, ИШМ-БЕЛОРУССИЯ)**



$d = 20-40, 100-125 \text{ мкм}$

Лаборатория ударно-волновых процессов (№ 6, зав. лаб. Алымов Михаил Иванович)

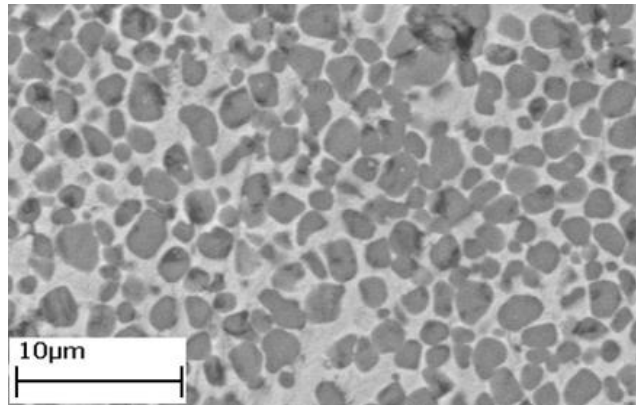
Лаборатория ведет фундаментальные и прикладные исследования по темам:

- ударно-волновые воздействия на химически реагирующие вещества, ударно-волновой и детонационный синтез, явления массопереноса и осцилляции, сопровождающие локализацию пластической деформации при импульсном нагружении;
- поведение металлов и сплавов в ударных волнах, механизмы образования связи и структурные превращения на границе раздела при сварке металлов взрывом;
- создание новых композиционных многослойных материалов синтезом горения, методом сварки взрывом, комбинации их с металлургическими методами с наработкой опытных партий и исследованием их свойств;
- разработка технологии консолидации порошков (прессование взрывом, высокотемпературная газовая экструзия) и исследование свойств полученных компактов.

Лаборатория ударно-волновых процессов

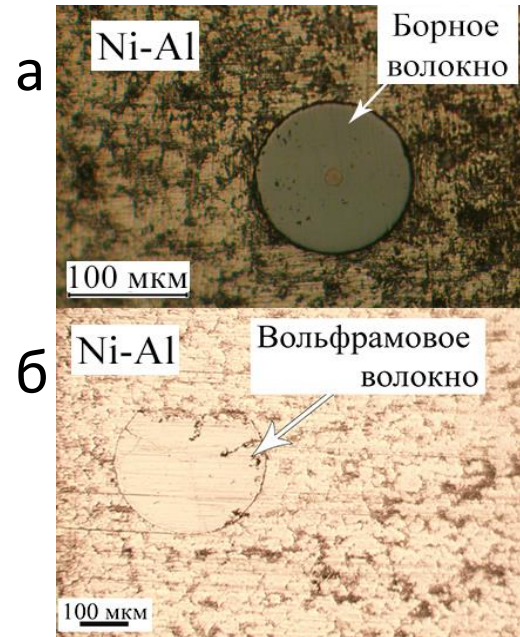
Исследования проводятся с целью создания новых материалов, в том числе композиционных, с уникальными физико-химическими свойствами, приобретаемыми благодаря использованию экстремальных условий высокой температуры и ударно-волнового воздействия.

Реакционные конструкционные материалы

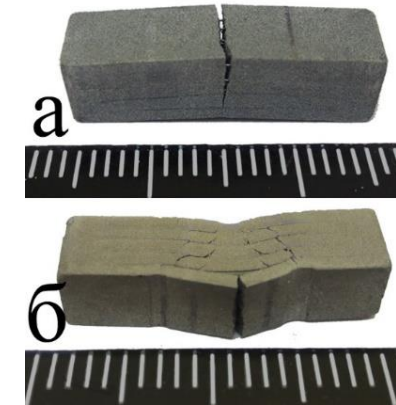


Структура металлокерамического слоя TiC+Ni.

Кермет получен герметизацией исходной шихты в стали сваркой взрывом с последующим синтезом при термообработке



Структура материалов из Ni-Al армированного борными (а) и вольфрамовыми волокнами (б).



Испытание на изгиб

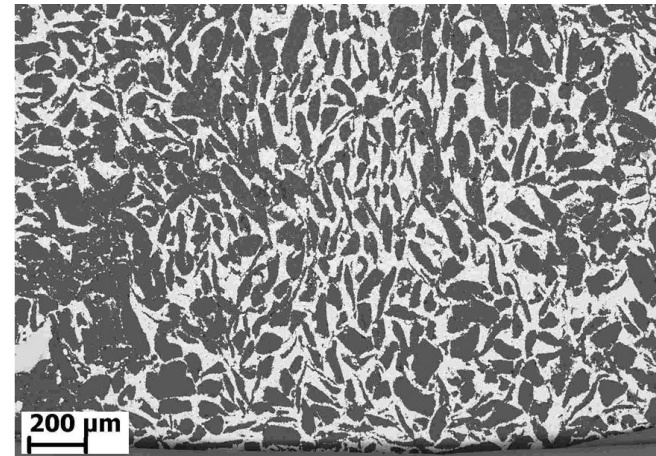
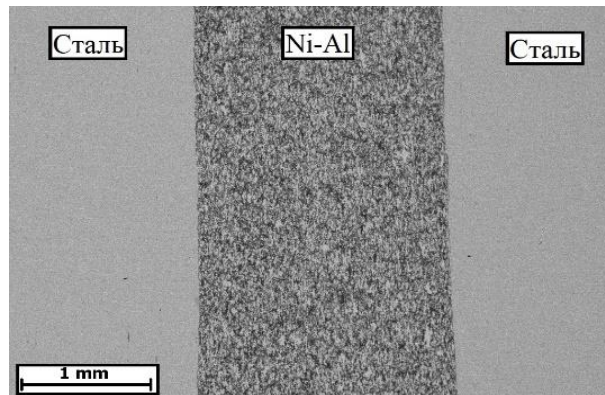
Лаборатория ударно-волновых процессов

Исследования проводятся с целью создания новых материалов, в том числе композиционных, с уникальными физико-химическими свойствами, приобретаемыми благодаря использованию экстремальных условий высокой температуры и ударно-волнового воздействия.

Компакты, полученные консолидацией порошков



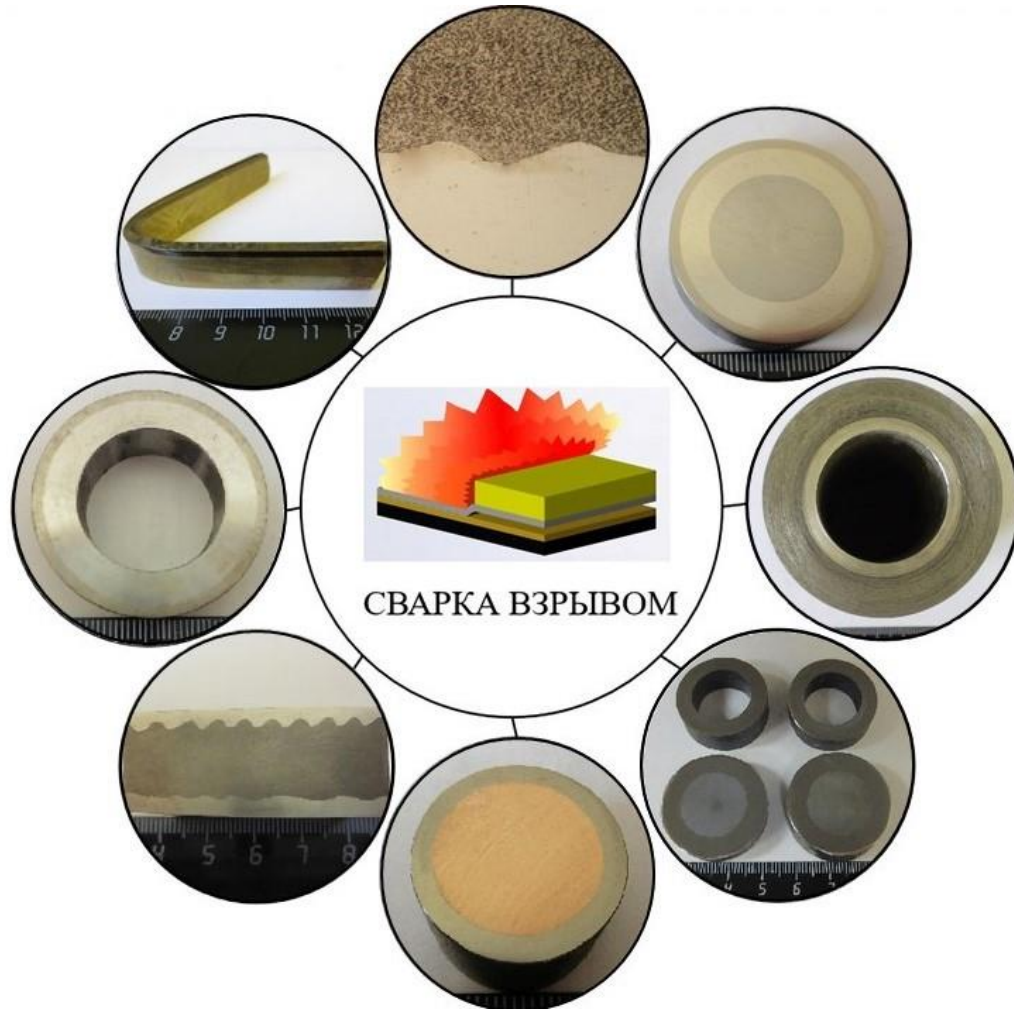
*Стержень из интерметаллидов системы Ni-Al в стальной оболочке, полученный высокотемпературной газовой экструзией:
общий вид и микроструктура*



Микроструктура лигатуры системы Ni-Mg после ударно-волнового компактирования

Лаборатория ударно-волновых процессов

Исследования, связанные с получением композиционных металлических материалов с применением энергии взрыва, направлены на решение задач по совершенствованию технологий сварки взрывом для исключения различных дефектов и повышения качества продукции.

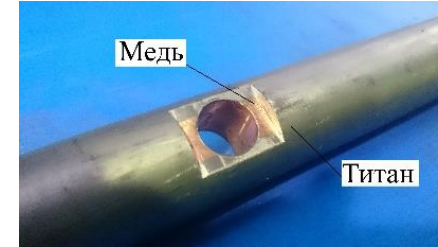
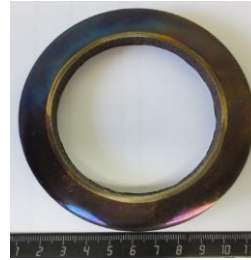


Лаборатория ударно-волновых процессов

Создание новых композиционных многослойных материалов методом сварки взрывом

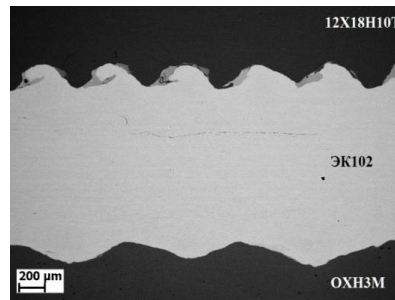


Двухслойные трубные заготовки сталь «37Г2Ф+08Х18Н10Т» (длина до 2,5 м). Трубы применяются для изготовления насосно-компрессорного оборудования, применяющихся в нефтедобывающей промышленности

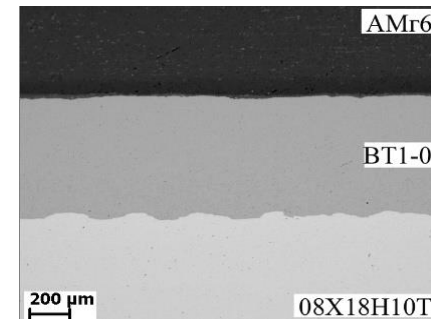
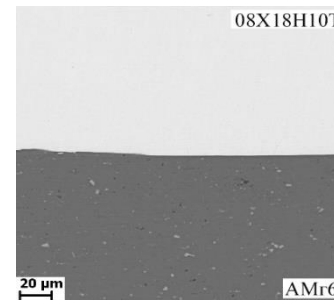


Двухслойные медно-титановые токоподводы, полученные сваркой взрывом, применяющиеся для изготовления электролизеров никеля

Структура границы соединения металлического композита после сварки взрывом



Материал перспективен для повышения износостойкости и эрозионной стойкости



Материалы применяются для изготовления биметаллических переходников в судостроительной промышленности

Сварка взрывом крупногабаритных листов



22K+08X18H10T, размер 110(105+5)x4050x4700 мм

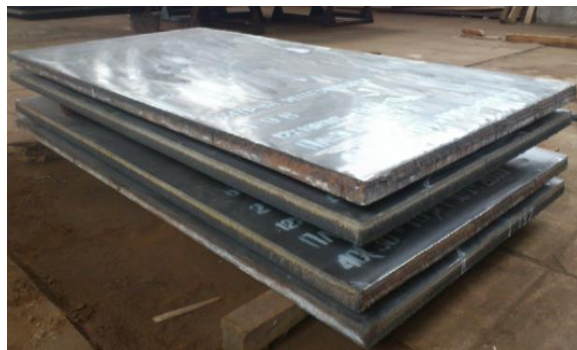


Трубная решетка сталь-титан

Штамповка биметалла



Создание и освоение технологии производства методом сварки взрывом крупногабаритных коррозионностойких двухслойных листов для изготовления оборудования в нефтехимическом и атомном машиностроении.



Партия двухслойных листов



Применение крупногабаритного биметалла в изделии

Лаборатория пластического деформирования материалов (№ 7, зав. лаб. Столин Александр Моисеевич)

Лаборатория пластического деформирования материалов была организована в структуре ИСМАНа в 1987 году. Организация такой лаборатории была вызвана необходимостью расширения технологических возможностей СВС и получением изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного пластического деформирования. В настоящее время Лаборатория ведет фундаментальные и прикладные исследования по темам:

- Влияние механических воздействий на процессы и продукты горения, структурная механика в процессах высокотемпературного деформирования композиционных керамических и металлокерамических материалов, реология порошковых материалов;
- Теория и практика твердофазных процессов экструзии, прессования и штамповки композиционных керамических и металлокерамических материалов; математическое моделирование твердофазных технологических процессов;
- СВС-экструзия новых материалов и изделий различного функционального назначения и их практическое применение;
- Получение компактных изделий на основе керамических, металлокерамических, а также слоистых композиционных материалов методами свободного СВС-сжатия и СВС-штамповки;
- Получение керамических порошковых материалов заданной дисперсности в условиях сочетания горения и давления со сдвигом, реализуемых в методе СВС-измельчения.
- Разработка ресурсосберегающей твердофазной технологии формования заготовок и изделий из фторопластных композиций для экстремальных условий эксплуатации.

Методы твердофазной технологии



СВС-экструзия



**СВС-электроды
для
электроискрового
легирования
из твердых сплавов**



**Твердофазная
штамповка и
прессование**



**Уплотнительные
кольца,
шестерни,
стержни из
фторопласта**



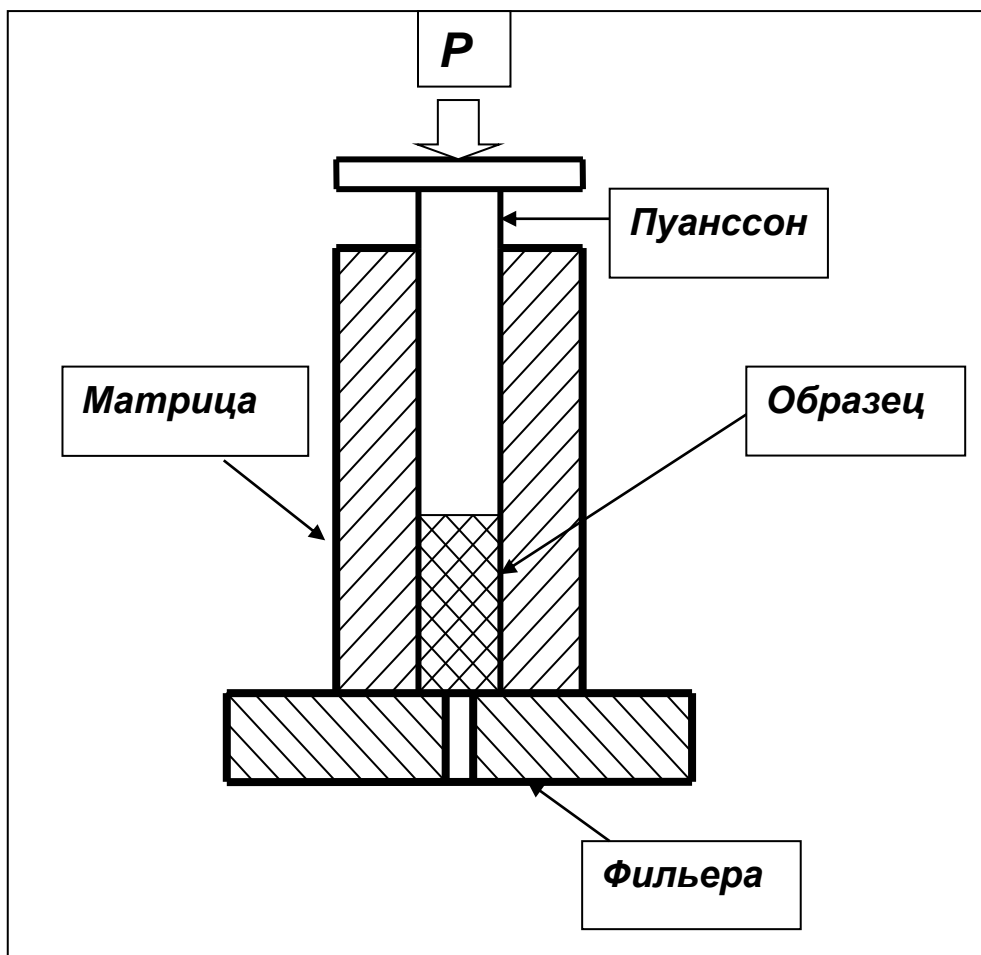
**Твердофазная
экструзия**



**Стержни
из термо-
чувствительных
материалов на
основе теллурида
висмута**



Твердофазная технология



Исходные твердые
компоненты



Переработка



Конечные твердые
продукты

**В основе всех процессов
переработки полимеров в
твердом состоянии лежит
пластическая
(вынужденно-эластическая)
деформация**

Увеличение срока службы ножей ботвосрезателя свеклоуборочного комбайна Holmer Terra DOS



По результатам сравнительных испытаний ножей ботвосрезателя свеклоуборочного комбайна Holmer Terra DOS в условиях реальной эксплуатации с 5 сентября по 5 октября 2012 года установлено, что износостойкость упрочненных ножей методом ЭИЛ СВС-электродами марки СТИМ-2/30К в 1,5 – 2,3 раза больше чем необработанных ножей.

Это существенным образом сказывается на увеличении сроков эксплуатации ножей, снижению потребностей в приобретении новых оригинальных дорогостоящих ножей иностранного производства.

Обработанный нож в сборе



Z-образное долото плуга Kuhn multi master с защитным твердосплавным покрытием



Фрезы с электроискровым покрытием



Обрабатываемая оснастка

Инертный анод

- В последние десятилетия проявляется тенденция разработки новых конструкционных материалов с целью использования в электролитическом процессе производства алюминия. Самым значимым и сложным представляется вопрос разработки несгораемого анодного материала, который будет использован в новой технологии с использованием "инертного анода". При реализации данного подхода возможно полностью исключить выбросы парниковых газов, фреонов, полиароматических углеводородов, при этом электролизер с "инертным анодом" будет производить кислород.



**ЗАТОЧКА НОЖЕЙ
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ
КОВКОЙ**

**ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
возрастает
в 2-3 раза**

Твердость
52-56 HRC

Легированный слой
содержит включения
частиц TiC и TiB
Твердость 82-86 HRA

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ:
перед ультразвуковой обработкой
на одну сторону клина наносится износостойкое покрытие
неравномерность износа разных сторон клина обеспечивает
эффект самозатачивания

Сотрудничество с ЗАО «Мелита-К»

Освоена гамма ножевых изделий:
простые одноклинковые складные
ножи, многофункциональные складные
ножи различного назначения, серия
ножей финского типа, подводные ножи,
боевые ножи, ножи туристического и
охотничьего типа, ножи-мачете, ножи
вспомогательного типа и ножи для
самообороны.

Особо следует отметить производство
ножей бытового назначения и
обработки мяса и рыбы.

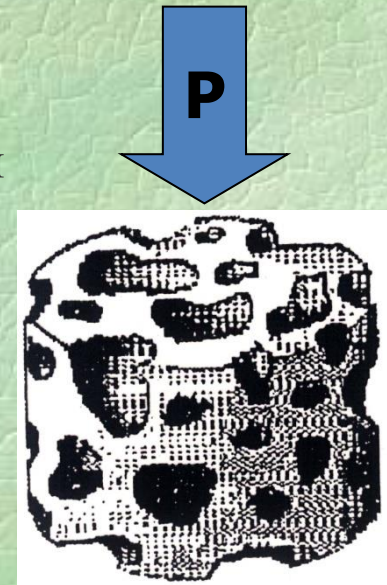
Твердость ножей составляет 58-60
единиц по шкале Роквелла для
углеродистых сталей и 56-58 единиц
для нержавеющей сталей

- В своем выступлении на заседании Президиума Академии Наук СССР в октябре 1988 года академик Н.С. Ениколопов сказал: «Во многих случаях можно благодаря твердофазным технологиям отказаться от растворителей, а это огромная экономия в энергии и капитальных затратах. ...Это технологии XXI века. ... Этот метод уже реализуется в промышленности. За твердофазными технологиями будущее – я в этом уверен».

Объекты деформирования:

Порошковые материалы представляют собой специфические реологические объекты, с реологической точки зрения малоизученные. Изучение поведения этих материалов при деформировании с учетом их пористости является одной из главных проблем порошковой металлургии и технологии СВС.

«ПОРОШКИ - двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или др. газовой среде. Рассматриваемый класс материалов, как и все твердые тела, в зависимости от условий нагружения и деформации может проявлять упругие, пластические и вязкие свойства» (Н.Б.Урьев).





Лаборатория физического материаловедения (№ 8, зав. лаб. Сычев Александр Евгеньевич)

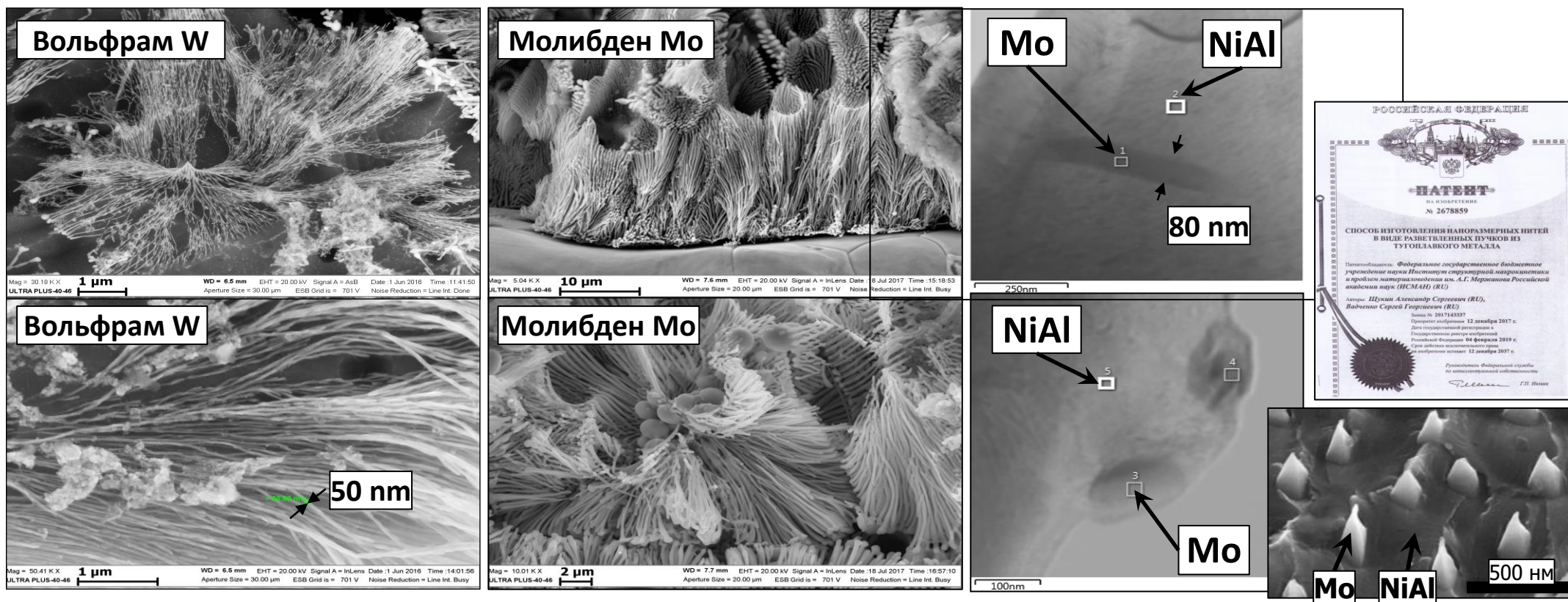
Основные направления исследований

- В соответствии с Планами научно-исследовательских работ Института, утвержденными Ученым советом Института, Лаборатория проводит фундаментальные и прикладные работы по исследованию и анализу структуры и физико-механических свойств неорганических материалов, получаемых в процессах горения и взрыва для всех научных лабораторий Института;
- СВС интерметаллидных соединений и материалов на их основе
Ti-Al-Nb, Ti-Al-Co, Ti-Al-Ni, Ti-Al-Nb-C, Ti-Si-C, Ti-Al-C, Ti-Al-Cu, Ti-Al-Fe, Ni-Al-Cu, Ni-Al-Cr₃C₂, Ni-Al-Al₂O₃, Al-SiO₂, Ni-Al-C ...
- СВС многослойных интерметаллидных материалов и покрытий
(Ni-Al)/W, (Ni-Al)/Mo, (Ni-Al)/Ta, (Ti-Al)/Ti, (Ti-Co)/Ti, (Ti-Al)/Ni, (Ni-Al)/Cu ...
- Исследование электрофизических свойств СВС материалов
Ti-Al-Cu, Ti-Al-Co, Ti-Al-Fe, Ni-Al-C, Al-AlN-TiB₂, Ti-Al-N, TiB₂-AlN-BN ...
- Исследование многослойных наноструктур
МАХ-фазы (Ti-Al-Si, Ti-Si-C, Ti-Al-N, V-Al-C, V-Cr-Al-C, Ti-Zr-Al-C ...), многослойный графит (графен)

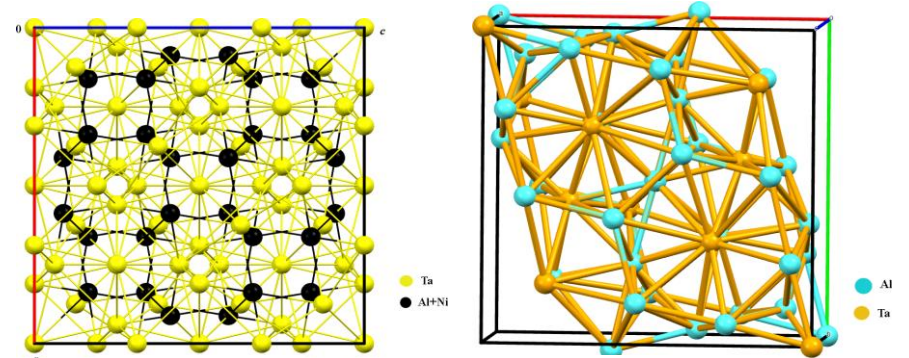
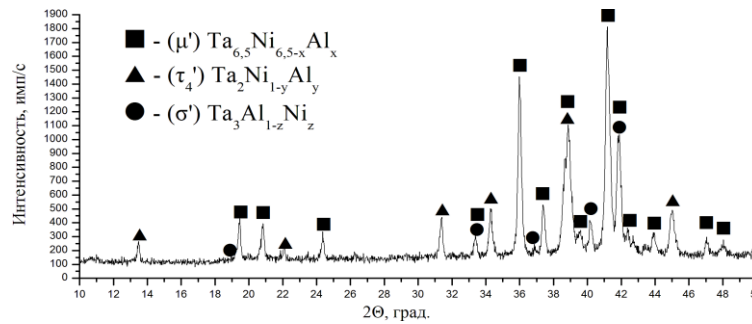
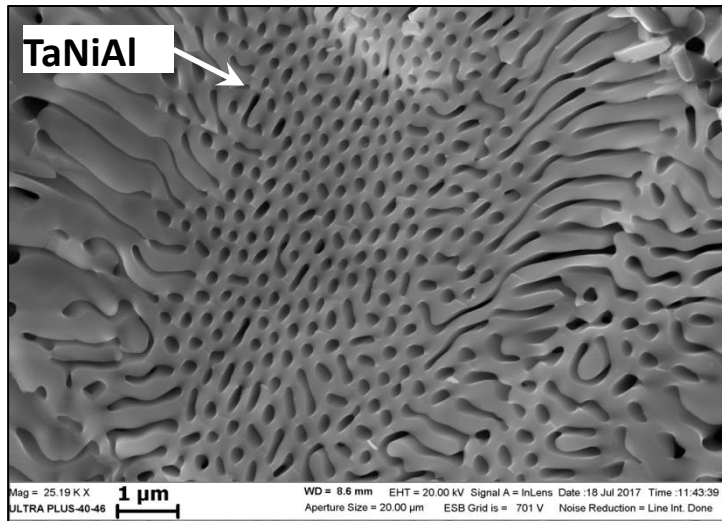
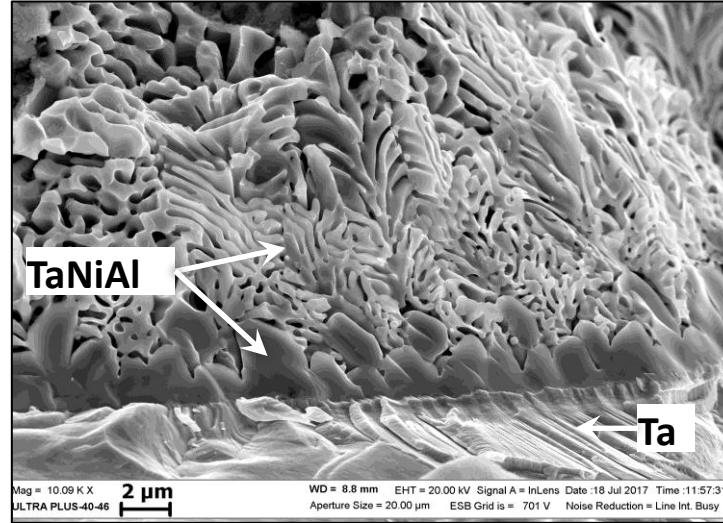
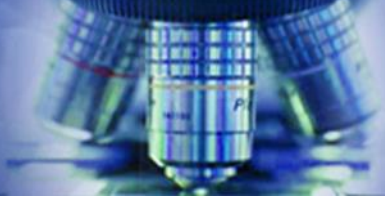
Научное сотрудничество с лабораториями

- Жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, В.И. Юхвид
- Энергетического стимулирования физико-химических процессов, В.А. Щербаков
- Динамики микрогетерогенных процессов, А.С. Рогачев
- Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, В.Э. Лорян
- Рентгено-структурных исследований, Д.Ю. Ковалев

Выделены структурные составляющие на основе Mo (W,Ta) в виде разветвлённых пучков нитей толщиной отдельной нити около 100 нм и длиной до 300 мкм с применением метода селективного химического травления в смеси (HCl+H₂O₂) образцов содержащих псевдобинарную эвтектику NiAl-Mo в переходной зоне между Mo подложкой и NiAl наплавкой.

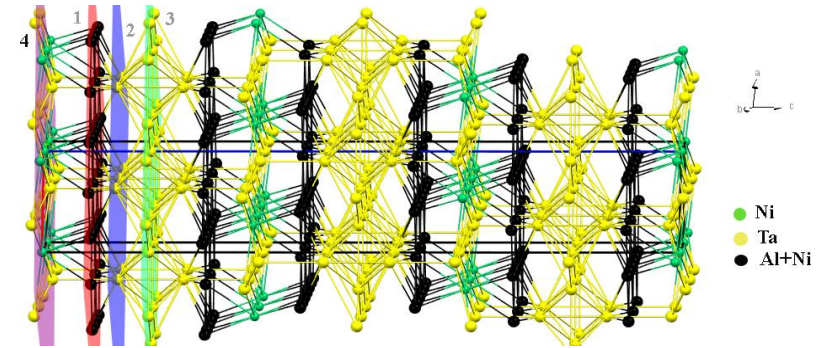


Щукин А.С., Вадченко С.Г. Способ изготовления наноразмерных нитей в виде разветвленных пучков из тугоплавкого металла. Россия, № патента 2678859, дата начала отсчёта срока действия патента 12.12.2017, 04.02.2019.



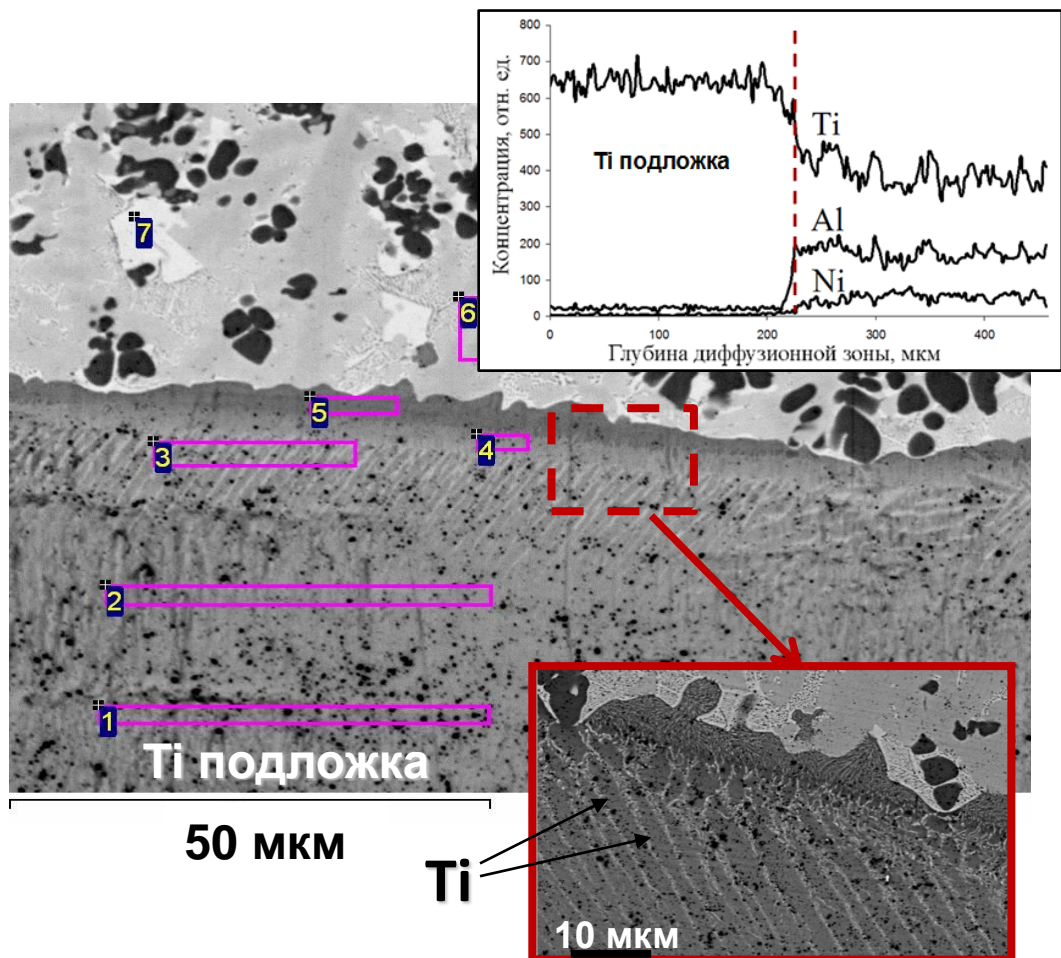
τ₄'-фаза

σ'-фаза



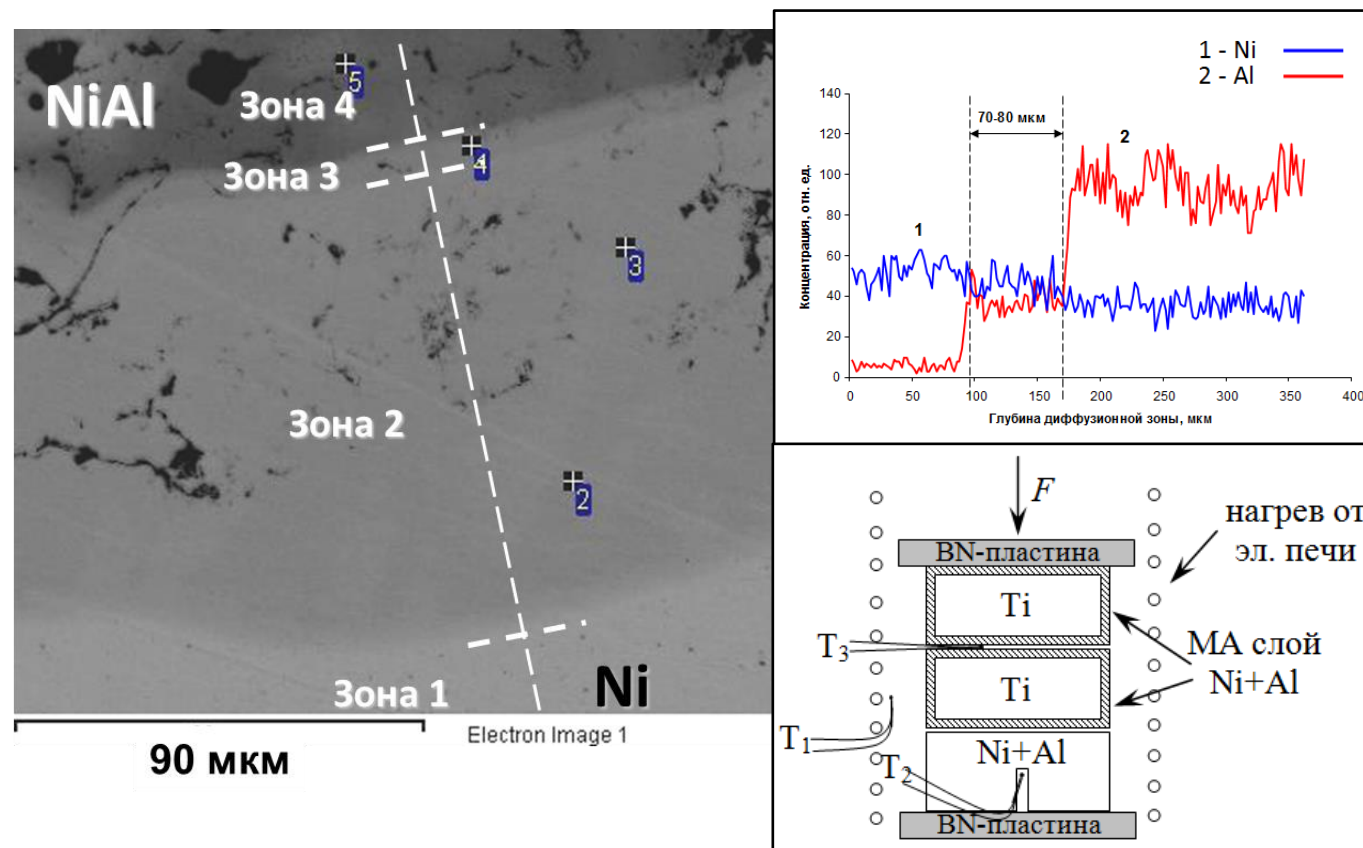
μ'-фаза

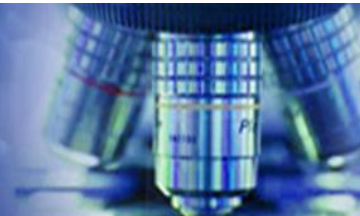
- Методом селективного химического травления получены подложки из Ta с покрытием из пористой фазы Лавеса TaNiAl.
- В продуктах горения системы **Ta-Ni-Al** обнаружены и идентифицированы три соединения: μ-фаза **Ta_{6,5}Ni_{6,5}** (пространственная группа *R3m*), τ₄-фаза **Ti₂Ni** (*Fd3m*) и σ-фаза **Ta_{2,84}Al_{0,91}** (*P4₂/mnm*) с отличающимися параметрами элементарной ячейки при сохранении структурного типа.



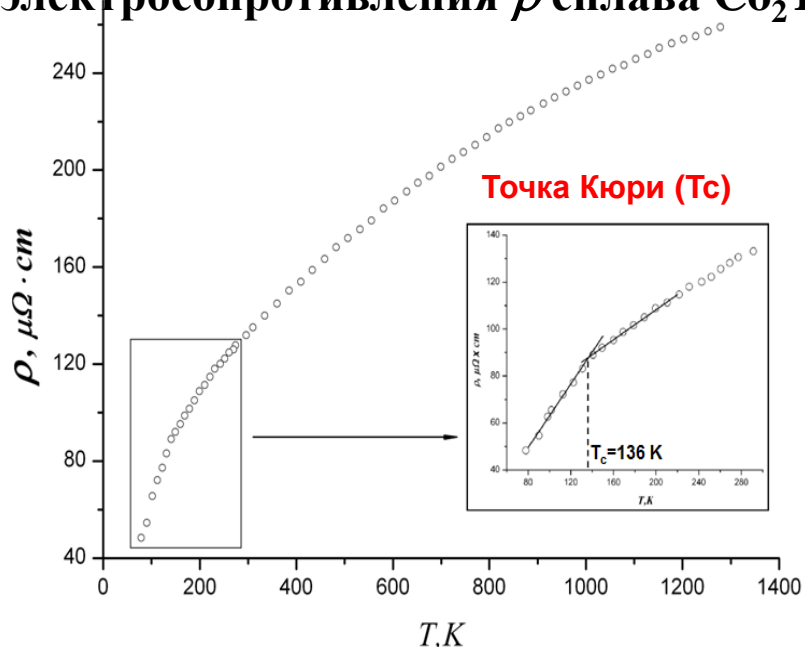
Микроструктура переходного слоя
на границе Ti-подложки с Ni-Al
сплавом

Микроструктура переходного слоя
на границе Ni-подложки с Ni-Al
сплавом





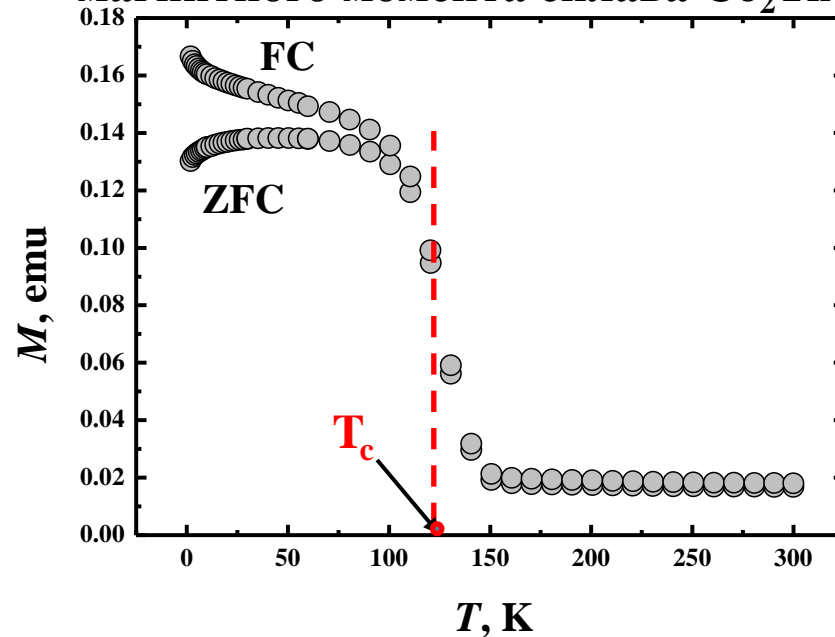
Температурная зависимость удельного
электросопротивления ρ сплава Co_2TiAl



В точке Кюри ферромагнетики (Fe, Co, Ni и др.)
теряют свои магнитные свойства и ведут себя как
обычные парамагнетики.

[5] Marchenkov, et al, (2005)
[3] Graf T. et al, (2009)

Температурная зависимость
магнитного момента сплава Co_2TiAl



Условия измерения:

- Магнитное поле от - 5 до + 5 Т
- Температурный интервал 2 К ÷ 300 К
(SQUID магнитометр MPMS 5 XL Quantum Design).

Ссылки:

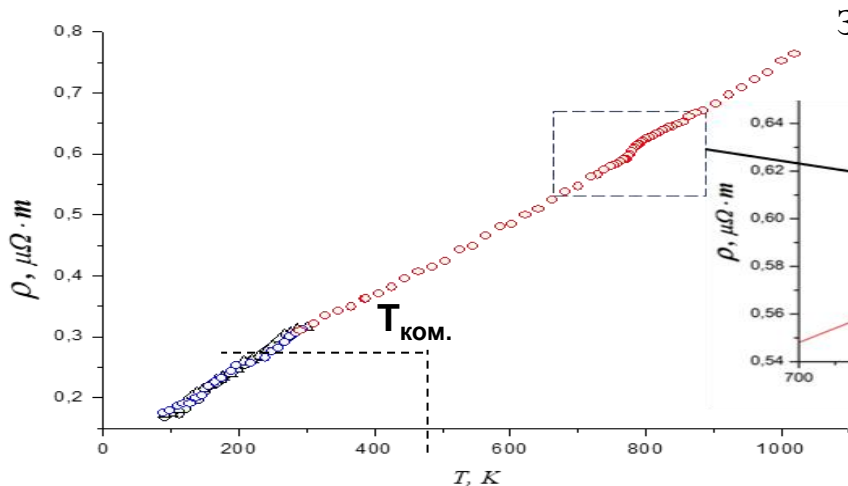
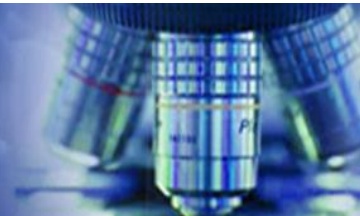
3. Graf, et al (2009)
6. Mizusaki, et al (2011)

Электросопротивление ρ , [3,5]

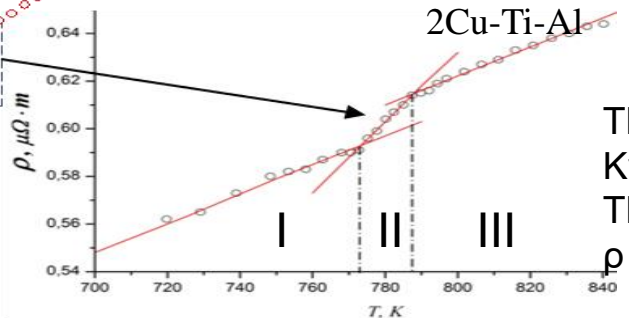
Электросопротивление Co_2TiAl , мкМОм·м	Настоящая работы	[5]	[3]
20 °С	1,35	1.05	1.5

Температуры Кюри (T_c), [3,6]

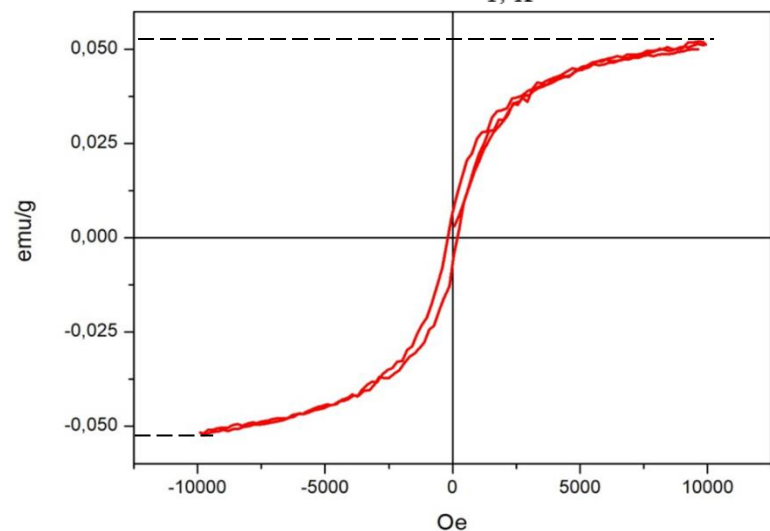
Соединение	T_c , К Настоящая работа	T_c , К [3]	T_c , К [6]
Co_2TiAl	120	120	120



Зависимость удельного электросопротивления
от температуры продукта горения системы



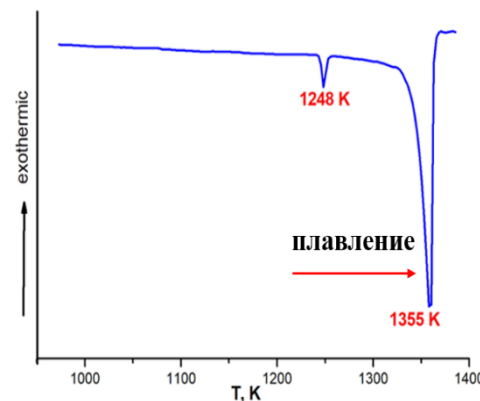
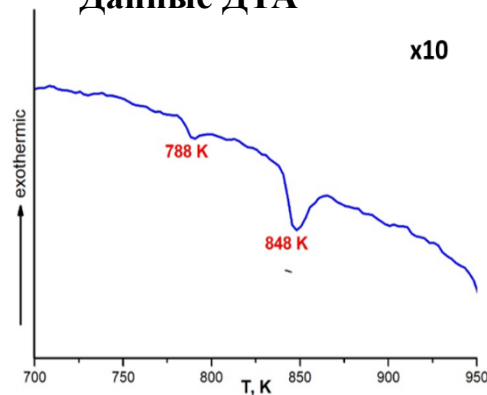
$\text{TKC}_{(I,III)} = 0,0042 \text{ K}^{-1}$
 $\text{TKC}_{(II)} = 0,0020 \text{ K}^{-1}$
 $\rho = 0.3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ при $T=300 \text{ K}$



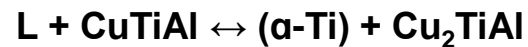
Удельная намагниченность σ от приложенного
магнитного поля H для сплава на основе Cu_2TiAl

$H_c = 195 \text{ A/m}$, $\sigma_s = 0.051 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$
 Остаточная намагниченность $\sigma_R = 0.0069 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$

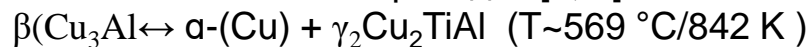
Данные ДТА

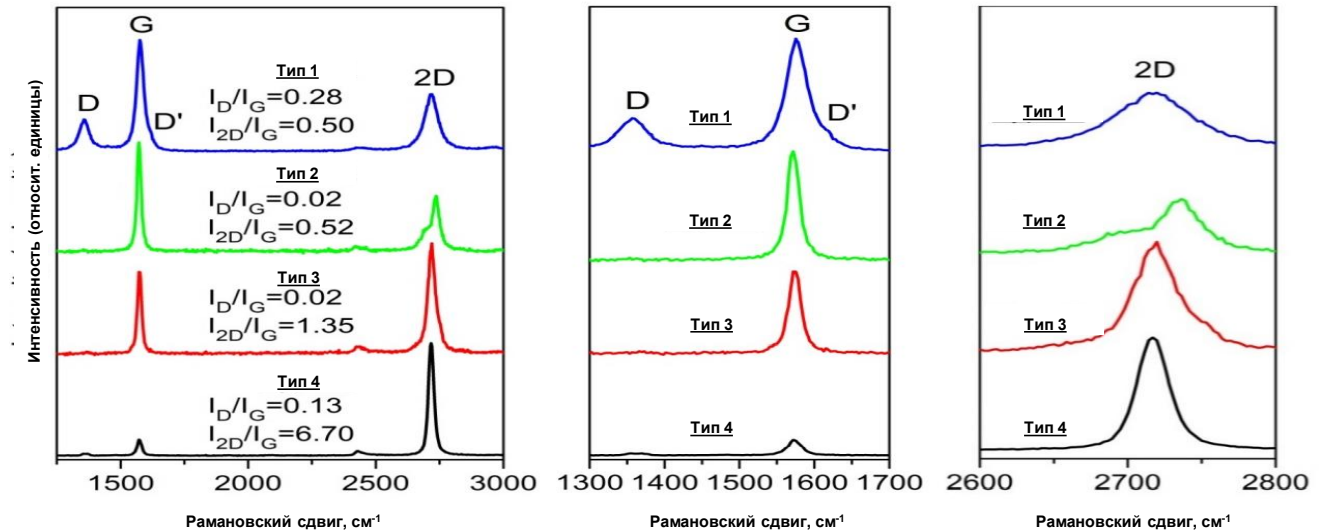
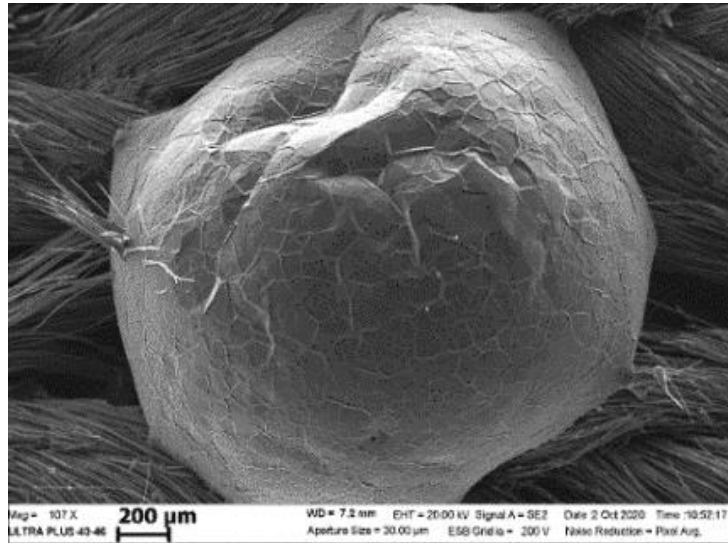
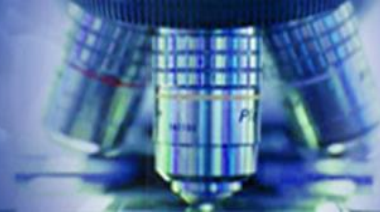


Фазовый переход [1]: $T \sim 975 \text{ }^\circ\text{C}$ (1248 K)



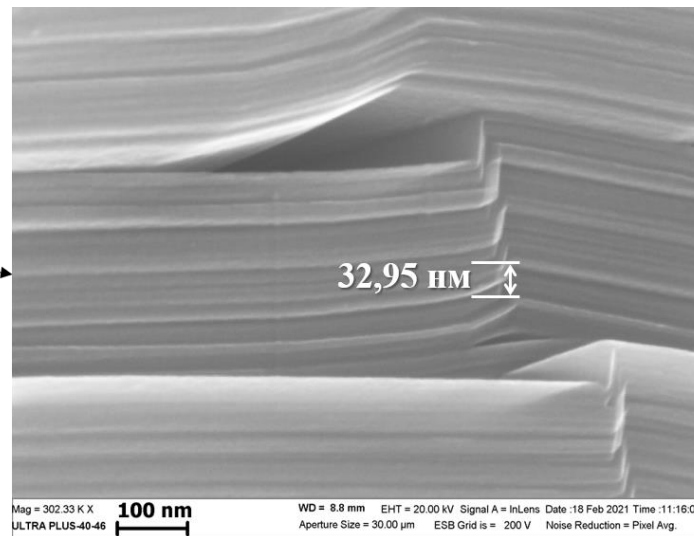
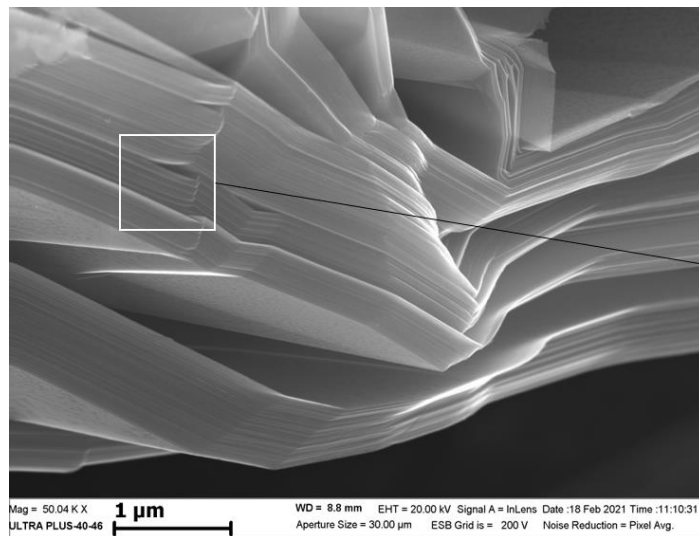
Фазовые переходы [1, 2]:

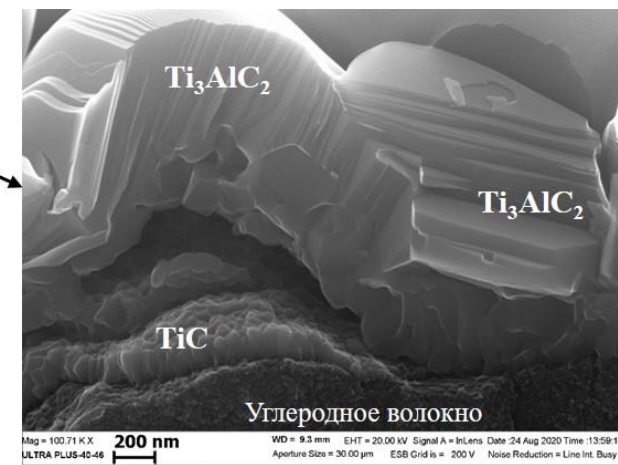
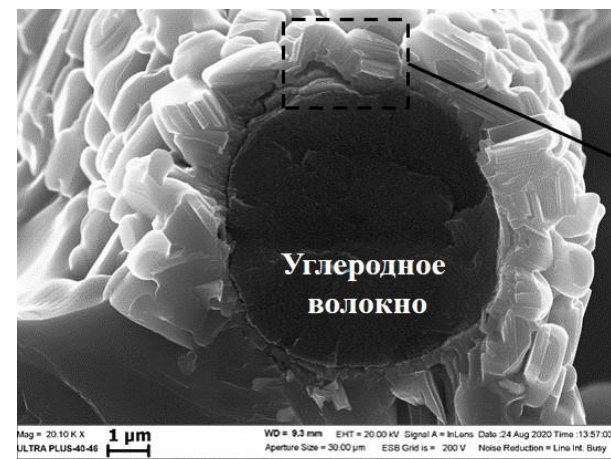
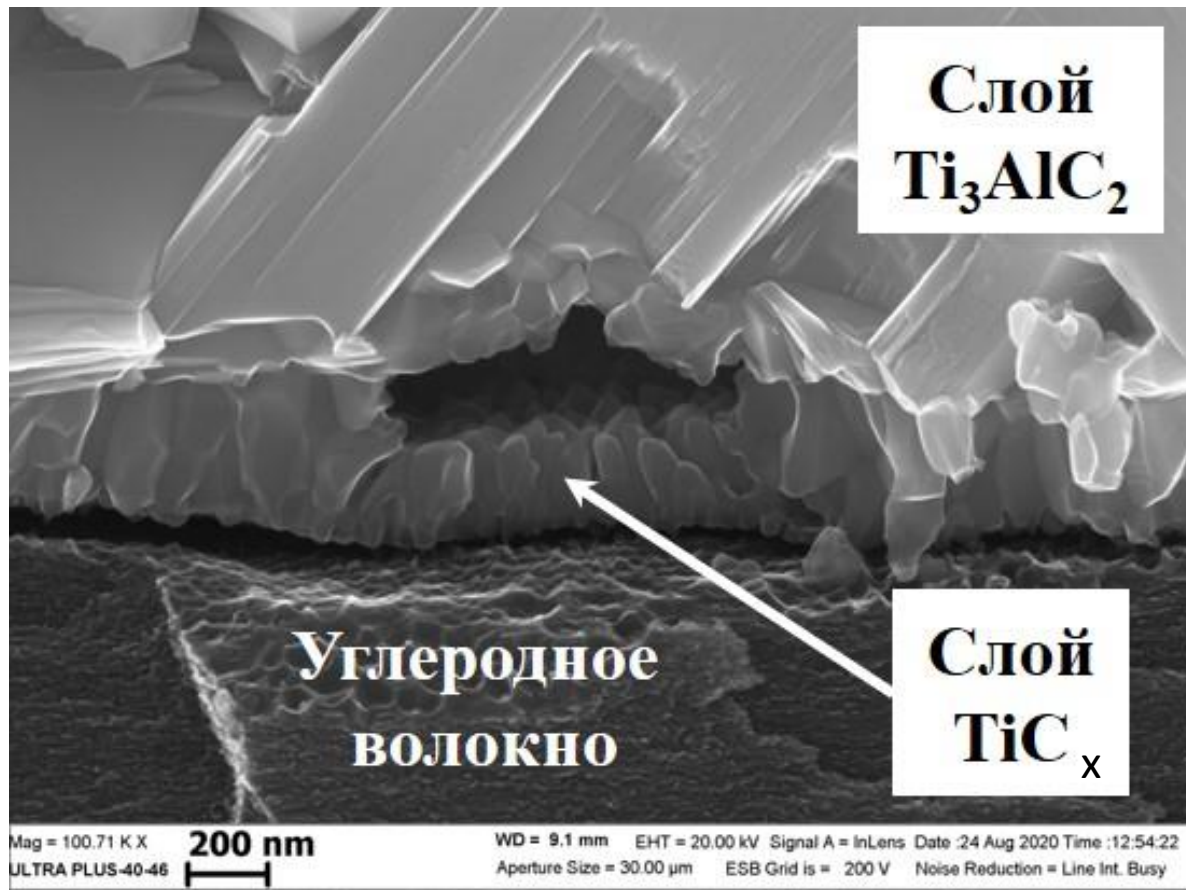




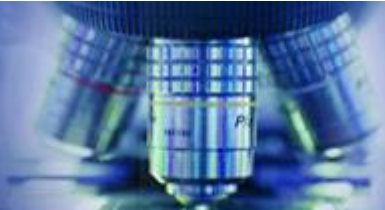
Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния
графитового покрытия.

- Формирование многослойных графеновых слоев на поверхности Ni
- Рост пленок графена и графита на поверхности никеля в условиях высокотемпературной обработки.
- Примеры деформации и изгиба слоев под нагрузкой.

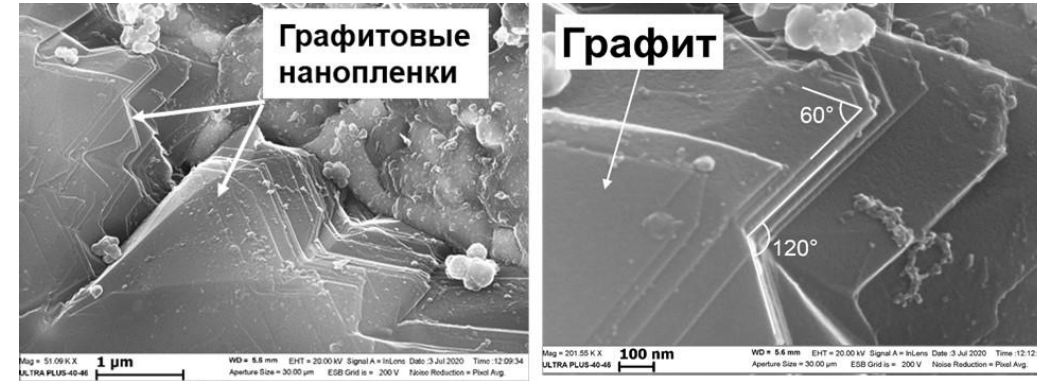




- На поверхности углеродных волокон формируется тонкий слой карбидной фазы (~ 200 нм), состоящий из зерен TiC_x глобулярной формы, покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 размером до 2 мкм.
- Слой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 формируется в результате диффузии углерода из TiC_x в расплав Ti-Al, образующийся вследствие СВС-реакции между Ti и Al.

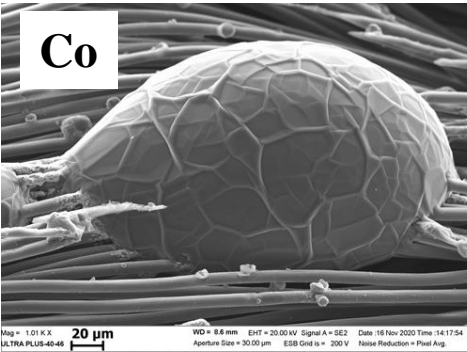


Графеновые пленки на поверхности Ni

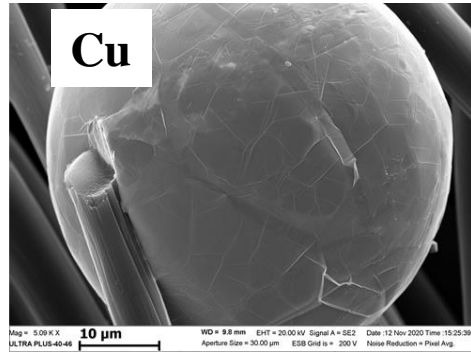


(a)

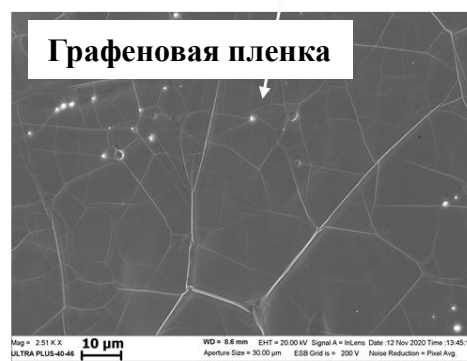
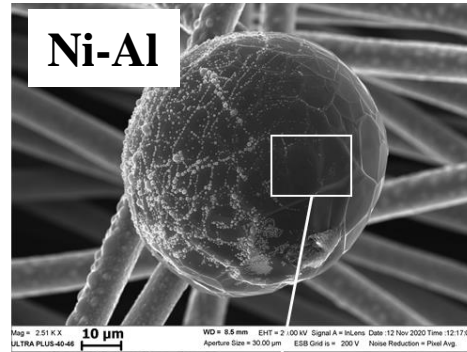
(б)



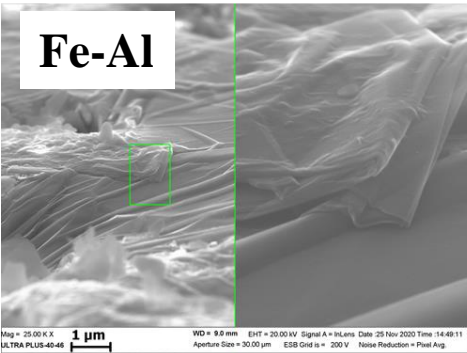
Multilayered graphite
on the Co surface



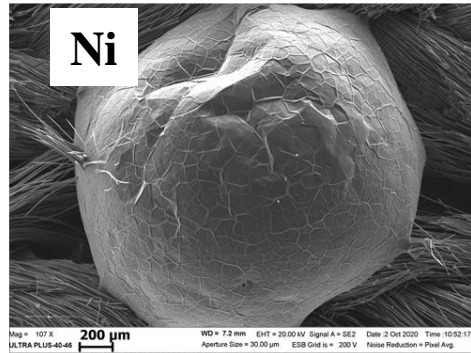
Multilayered graphite
on the Cu surface



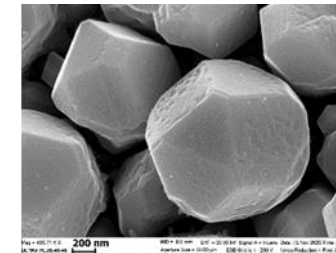
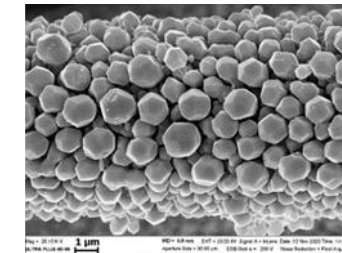
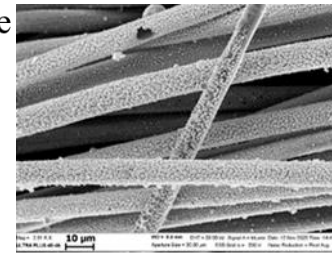
Multilayered graphite
on the NiAl surface



Multilayered graphite
on the Fe₃Al surface

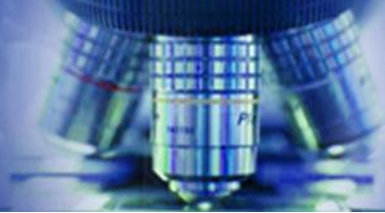


Multilayered graphite
on the Ni surface



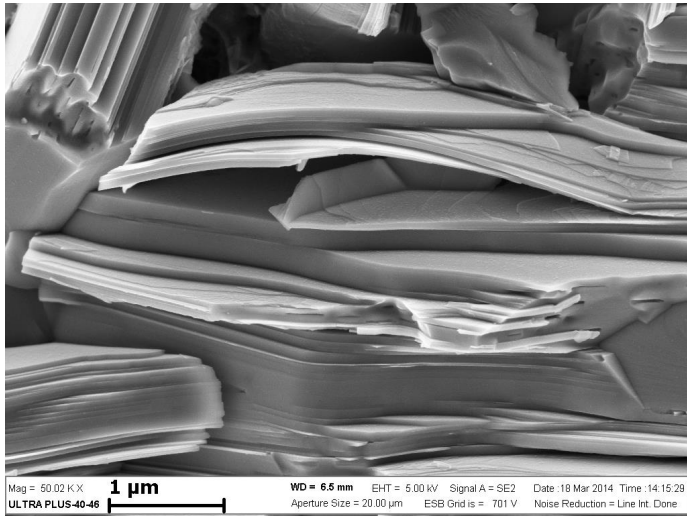
Особенности взаимодействия расплава меди с углеродными волокнами.

С использованием высокотемпературных методов формирования расплавов на основе Ni и Al, Ni, Co, Fe-Al и др. показана возможность получения на поверхности зёрен многослойных нанопленок графита (графена).

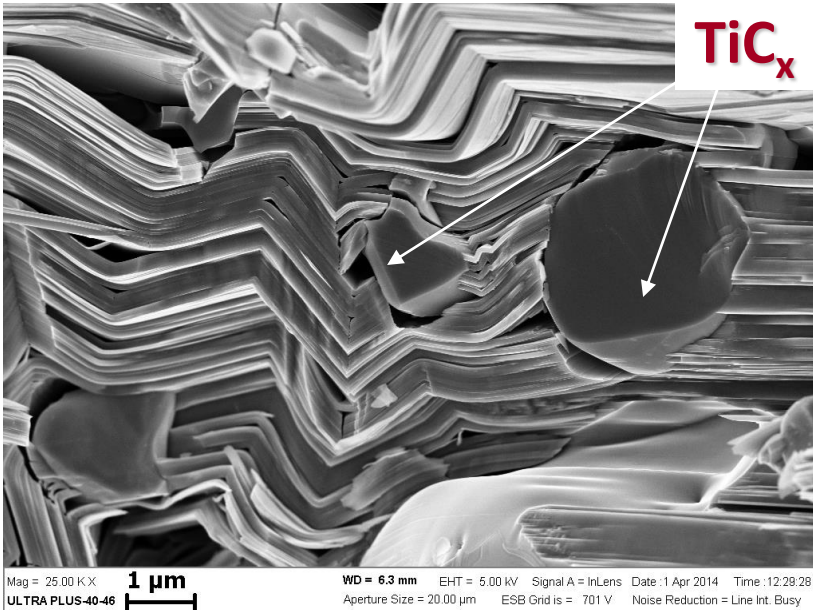
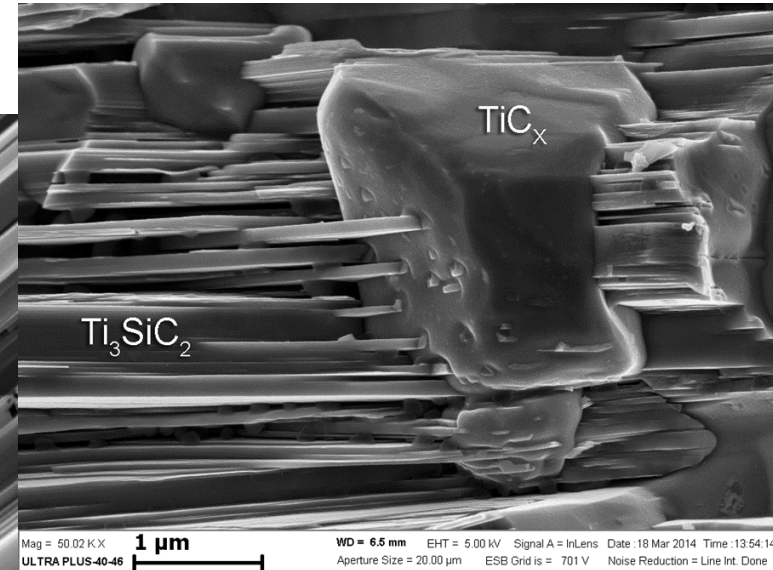
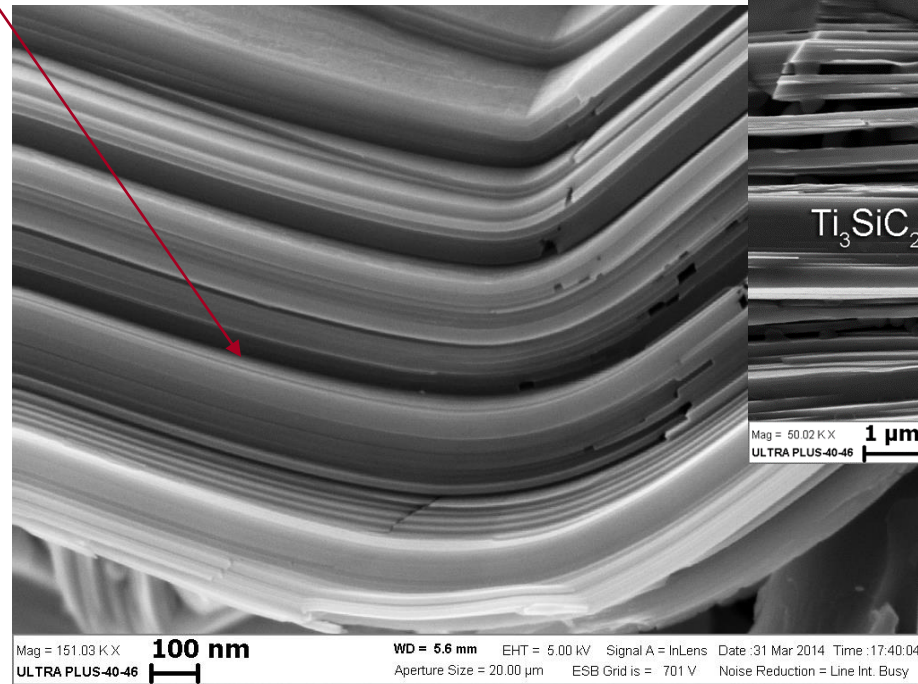


MAX-фаза Ti_3AlC_2

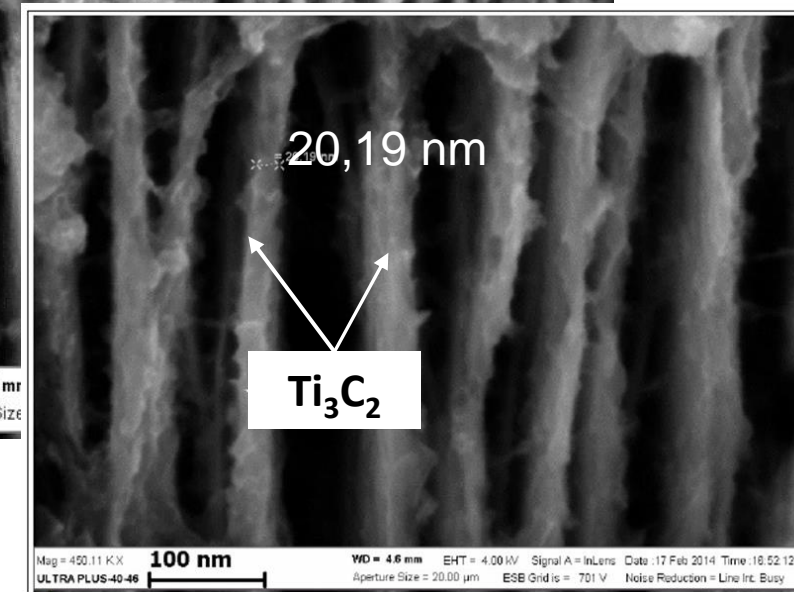
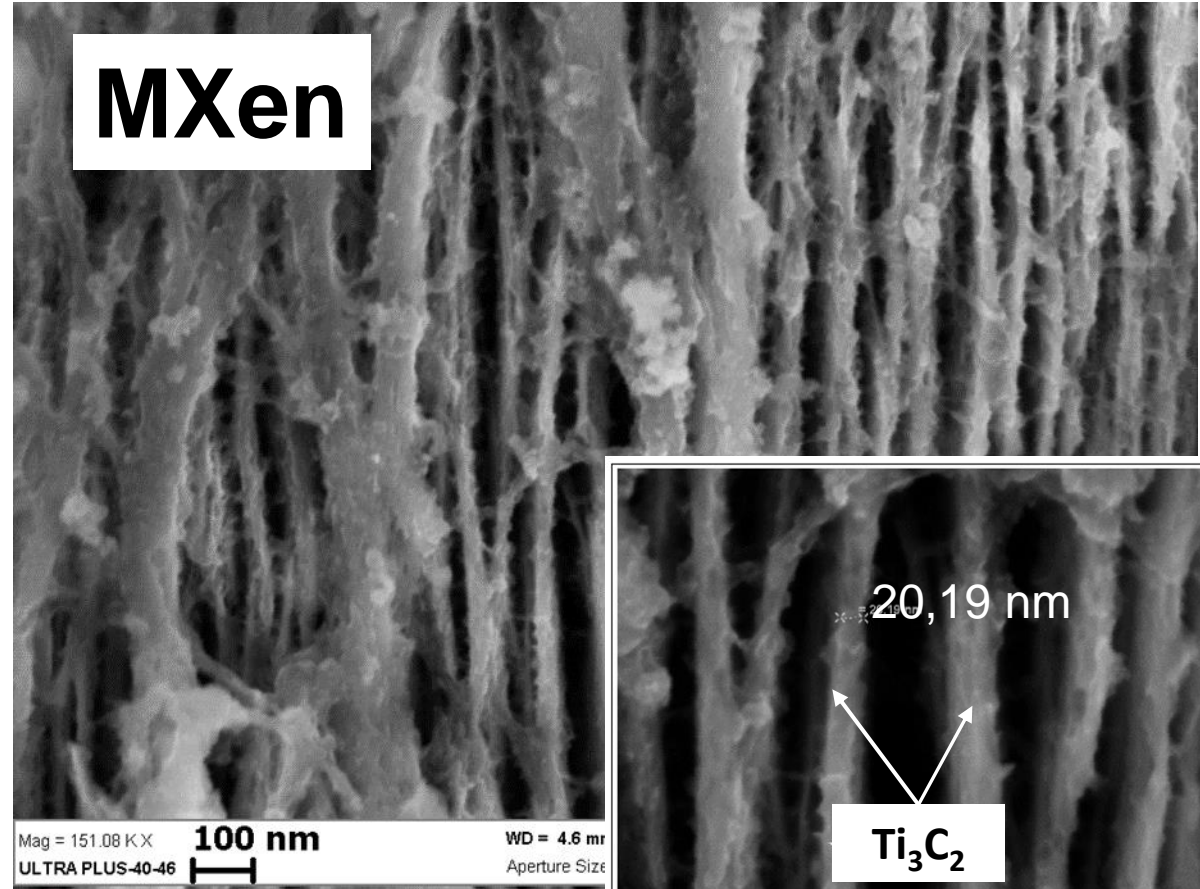
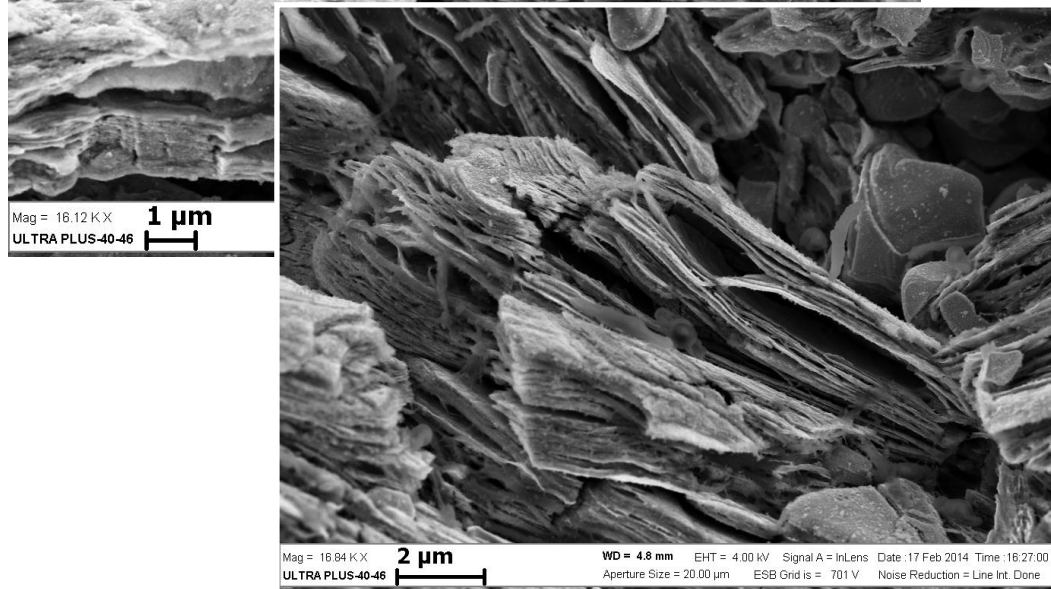
А.Е. Сычев, С.Г. Вадченко,
Д.Ю. Ковалев...



Ti_3SiC_2



Кристаллическая структура представляет собой послойную упаковку блоков TiC_x , разделённых гексагональными монослоями атомов Si.



Лаборатория энергетического стимулирования физико-химических процессов

(№ 9, зав. лаб. Щербаков Владимир Андреевич)

Экзотермический синтез и консолидация ультратугоплавких керамик на основе систем TaC-HfC с субмикронной структурой

Актуальность работы.

Ультратугоплавкие керамические композиты на основе тугоплавких соединений переходных металлов (боридов, нитридов и особенно карбидов) представляют большой интерес для современной авиационно-космической техники. Такие материалы чаще всего используют при создании материалов, работоспособных в экстремальных условиях при температуре >2000 °C в окислительном газовом потоке.

Такие материалы получают в основном методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей.

Цель работы

Целью работы является исследование возможности получения однофазных твердых растворов карбидов на основе систем: TiC-ZrC, TaC-HfC, HfC-ZrC методом, включающим приготовление механически активированной реакционной смеси порошков гафния, циркония, титана, тантала и сажи, экзотермический синтез в режиме ЭТВ и консолидацию синтезированного карбида в условиях квазиизостатического сжатия.

Методы получения ультратугоплавких карбидов

Подавляющее большинство работ в области создания ультратугоплавких композитов направлено на создание наиболее плотных керамических материалов, что не только оптимизирует механические характеристики любого материала, но и затрудняет процесс проникновения кислорода вглубь УВТК. Для этих целей наиболее часто используются методы:

- 1) Горячего прессования при температурах 1900-2100°C и нагрузках ~20-50 МПа.
- 2) Искровое плазменное спекание (SPS, spark plasma sintering) , которое позволяет при меньших температурах получать плотные образцы.
- 3) Золь-гель метод

Все эти методы являются энергозатратными, многостадийными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Актуальной задачей является разработка эффективных методов синтеза ультратугоплавких композитов.

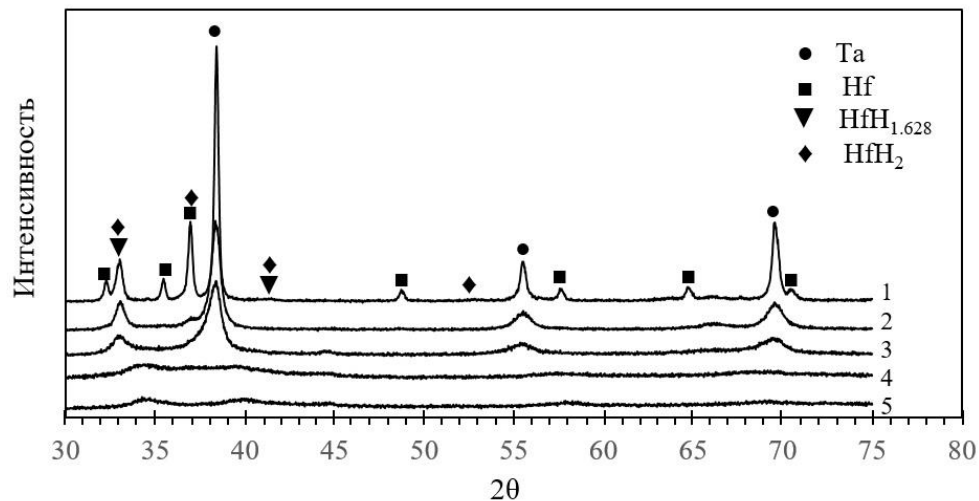
Экзотермический синтез композита Ta₄HfC₅

Экзотермический синтез ультратугоплавкого композита осуществляли в соответствии с формулой химической реакции:

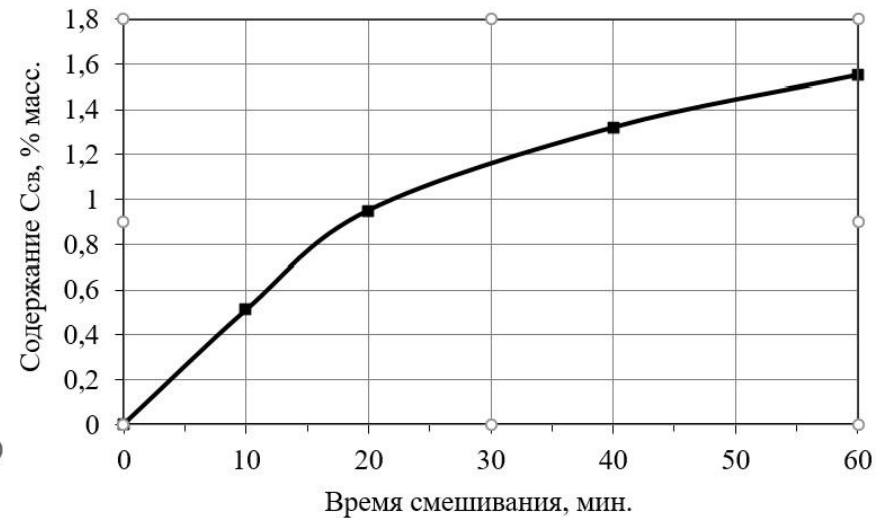


Реакционные смеси готовили с использованием порошков тантала (марки ТаПМ-5Б, чистотой 99,6%, дисперсностью $d < 6$ мкм), гафния (марки ГФМ-1, чистотой 99,93%, дисперсностью 60-80 мкм), и сажи (марки П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистотой 99,6%, дисперсностью $d < 0,2$ мкм). Механическую активацию порошков проводили в две стадии:

- **На первой** производили активированное смешение порошков тантала и гафния с различным временем смешения (5, 10, 20, 40, 60 и 90 минут)
- **На второй** – к полученным смесям активированных металлических порошков добавляли



Дифрактограммы смеси порошков (4Ta+Hf), приготовленной при ручном смешивании в фарфоровой ступке (1) и в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в гексане в течение: 2- 5, 3- 20, 4- 40 и 5- 60 мин.



Зависимость содержания связанного углерода в смеси (4Ta+Hf) от времени активированного смешивания в гексане.

Метод электротеплового взрыва под давлением

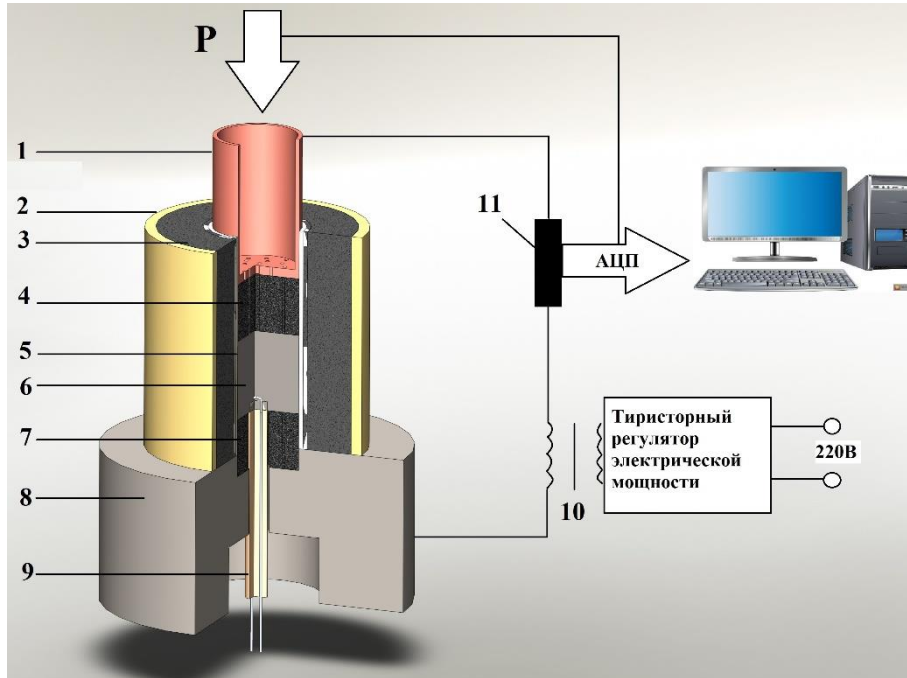
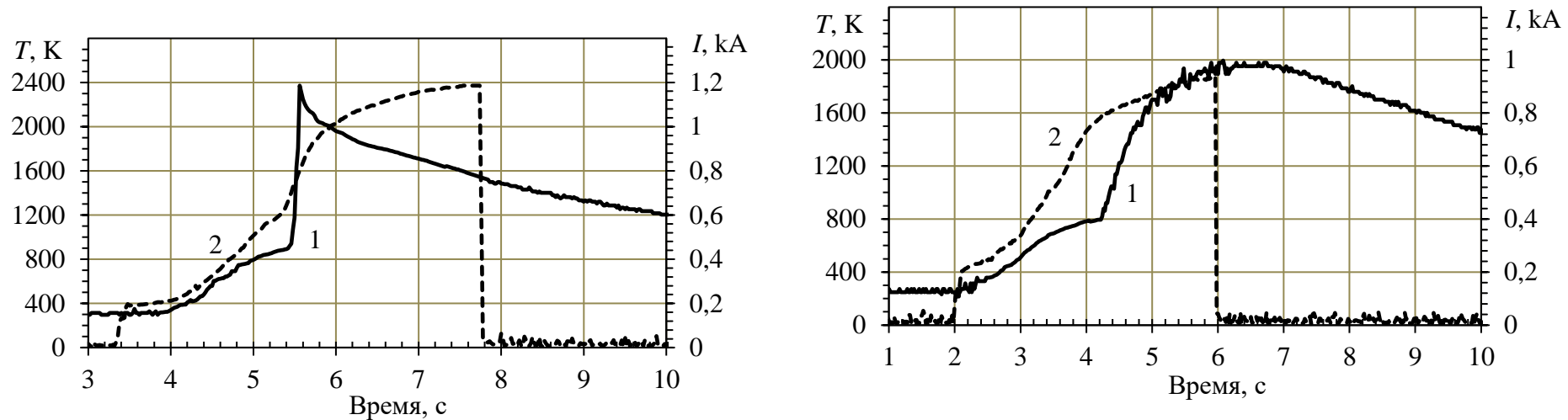


Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для синтеза ультратугоплавкого композита методом ЭТВ под давлением. 1- Пуансон-электрод; 2- Стальной корпус пресс-формы; 3- Керамический теплоизолятор; 4,7- Промежуточные графитовые пуансоны; 5- Керамическая втулка; 6- Исследуемый образец; 8- Основание пресс-формы; 9- Термопара в керамической соломке, 10- электрический трансформатор тока.

Исследуемый образец, спрессованный из смеси металлических и неметаллических порошков, нагревают прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой инициируется экзотермическая реакция. Метод является энергоэффективным, так как в одну стадию осуществляется синтез и консолидация ультратугоплавкой керамики. Эффективность метода обусловлена сокращением промежуточных стадий синтеза порошков однофазных тугоплавких соединений и измельчением их до субмикронного размера.

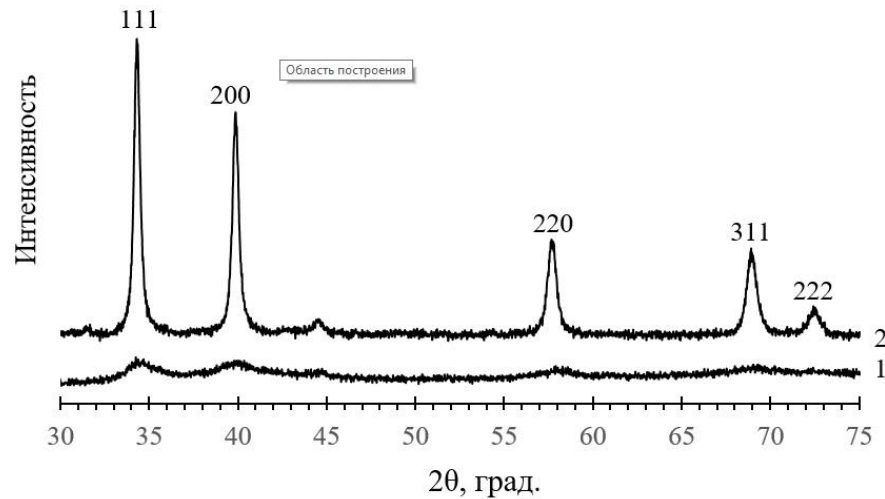
Параметры электротеплового взрыва (ЭТВ)

Изменение температуры в центре образца (1) и силы электрического тока (2) при ЭТВ смеси Та-Nf-C, активированной в шаровой мельнице в течение 20 мин и 60 мин.

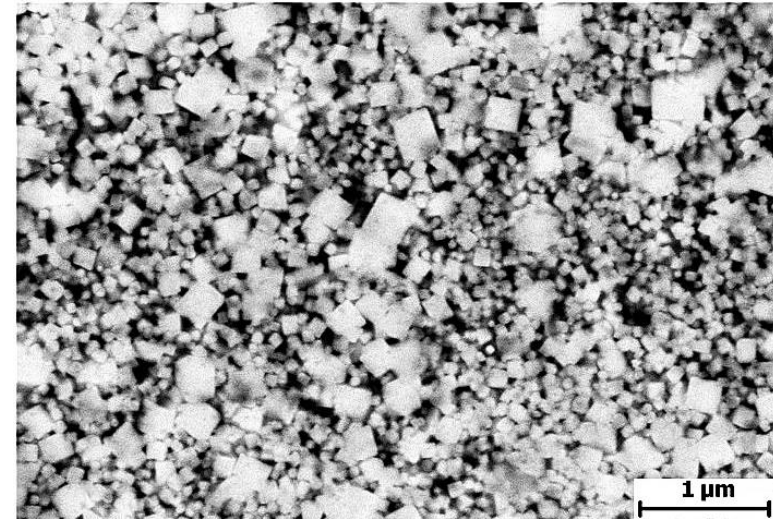


Структура ультратугоплавкой керамики Ta₄HfC₅

Данные рентгенофазового анализа показали, что в процессе ЭТВ сформировался твердый раствор на основе карбидов тантала и гафния, состав которого соответствует формуле Ta₄HfC₅. Узкие дифракционные рефлексы двойного карбида указывают на формирование совершенной кристаллической структуры. Размер частиц твердого раствора менее 200 нм. Остаточная пористость керамики составляет 10–12%, закрытая пористость – 7–8 %, микротвердость 14,5 ГПа.



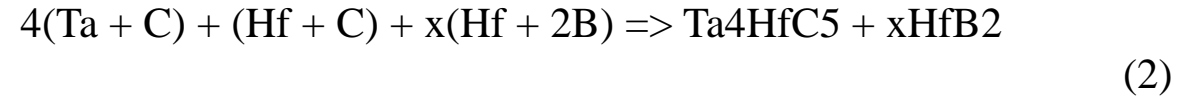
Дифрактограммы смеси порошков Ta и Hf, приготовленной в шаровой мельнице в течение 60 мин (1), и композита Ta₄HfC₅ (2), полученного из этой смеси.



Микроструктура композита Ta₄HfC₅ с субмикронной структурой.

Экзотермический синтез системы Ta₄HfC₅-HfB₂

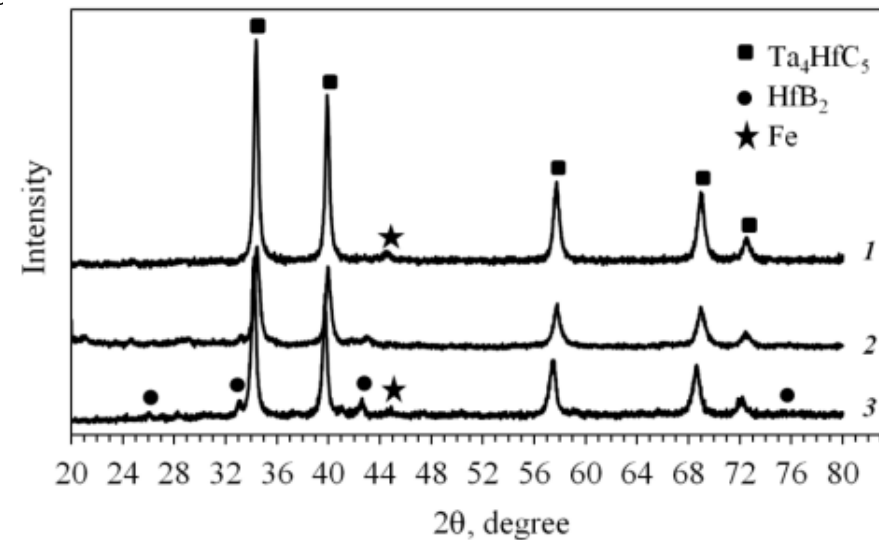
Экзотермический синтез ультратугоплавкого композита осуществляли в соответствии с формулой химической реакции:



Реакционные смеси готовили с использованием порошков тантала (марки ТаПМ-5Б, чистотой 99,6%, дисперсностью $d < 6$ мкм), гафния (марки ГФМ-1, чистотой 99,93%, дисперсностью 60-80 мкм), бора и сажи (марки П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистотой 99,6%, дисперсностью $d < 0,2$ мкм). Механическую активацию порошков проводили в две стадии:

- **На первой** производили активированное смешение порошков тантала и гафния с различным временем смешения (5 и 40 минут)
- **На второй** – к полученным смесям активирс сажу и бор и смешивали в течение 4 минут.

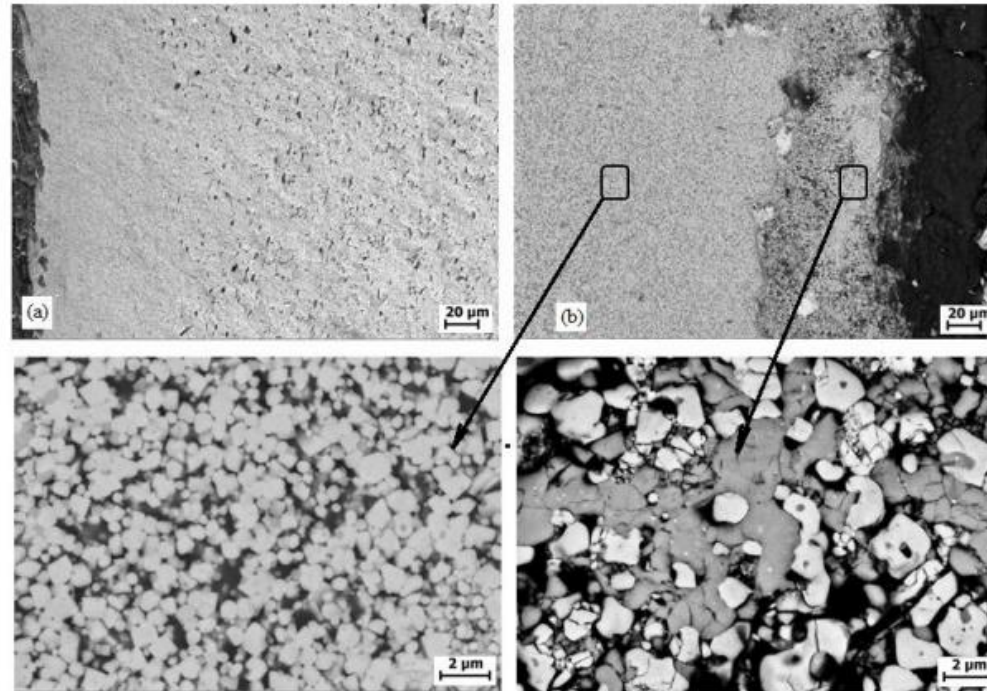
Содержание, масс%					
	х, масс%	Ta	Hf	C	B
Смесь № 1	0	75,97	18,99	5,04	0
Смесь № 2	20	60,78	33,03	4,03	2,16
Смесь № 3	40	45,58	47,07	3,02	4,32



Дифрактограммы композитов полученных из смесей 1-3 после механической активации в течении 40 минут.

Испытание термостойкости композитов

Изучение микроструктуры композитов Ta–Hf–C–B, подвергнутых нагреву в пламени кислородно-ацетиленовой горелки при температуре 3100 С в течение 1 мин, показало, что толщина зона термического воздействия составила 100 мкм. В этом слое наблюдается уменьшение остаточной пористости (рис. а) и фазового состава (рис. b). В отличие от внутренней части образца, состоящей из твердого раствора Ta₄HfC₅ и HfB₂, поверхностный слой содержит карбид тантала (светлая фаза) и оксид гафния (серая фаза). Учитывая малую толщину окисленного поверхностного слоя, можно сделать вывод, что композит Ta–Hf–C–B обладает высокой термической стойкостью.



Микроструктуры композитов, полученных из смеси 2 (а) и смеси 3 (б), подвергнутых нагреву в пламени кислородно-ацетиленовой горелки в течение 1 минуты.

Выводы

1. Разработан эффективный одностадийный метод получения ультратугоплавкой керамики Ta_4HfC_5 и $Ta_4HfC_5-HfB_2$, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Для экзотермического синтеза однофазного ультратугоплавкого композита использовали механически активированную смесь порошков тантала, гафния, сажи и бора.

2. Изучено влияние длительности механической активации на формирование фазового состава прекурсора ($4Ta+Hf$). Показано, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков титана и циркония, а на второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавление сажи и смешивание в течение четырех минут.

3. Изучены закономерности формирования фазового состава твердого раствора и Ta_4HfC_5 и $Ta_4HfC_5-HfB_2$. Показано, что на фазовый состав и микроструктуру композита значительное влияние оказывает механическая активация порошков титана и циркония.

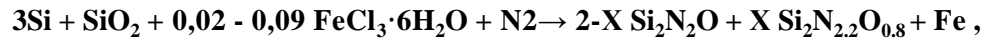
4. Методом ЭТВ под давлением синтезирован однофазный твердый раствор Ta_4HfC_5 с субмикронным размером частиц 0,1–0,2 мкм. Остаточная пористость композита составляет менее 10% и микротвердость 14,5 ГПа.

5. Показано что синтезированный композит обладает высокой термостойкостью при нагревании до 3000°C в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

Лаборатория химического анализа (№ 10, зав. лаб. Баринаева Татьяна Валерьяновна)

Синтез и идентификация новой фазы $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$

Ранее не известная фаза была получена по схеме:



$P_{\text{N}_2} = 10 \text{ МПа}$, $T_r \leq 2100 \text{ К}$.

Содержание $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$ в продуктах составляет до 30%.

Fe методом XRD в продуктах **не обнаружено**.

В присутствии $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержание $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$ достигает 60%.

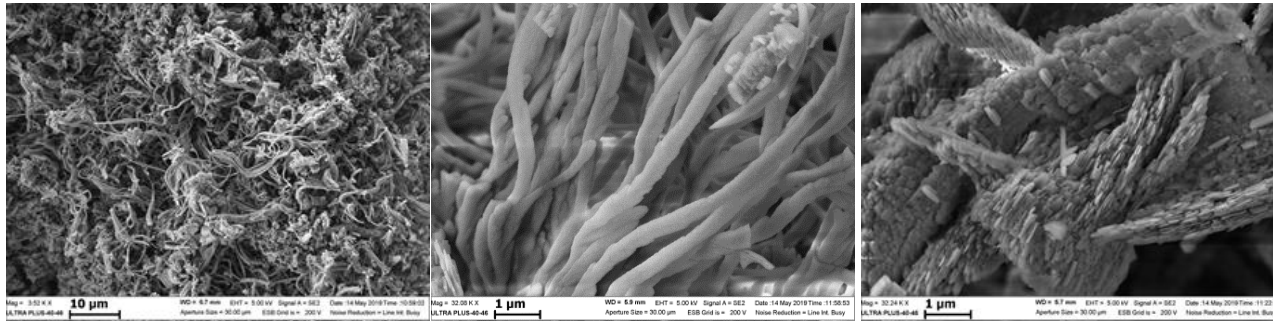


Рис.1. Общий вид продукта горения и типы волокон

Различие структур $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$:

В $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ угол между связями Si-O равен 147.7° , в $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$ - 165.6° .

В $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ угол Si-N-Si равен 117.0° , в $\text{Si}_2\text{N}_{2.2}\text{O}_{0.8}$ - 127.5° .

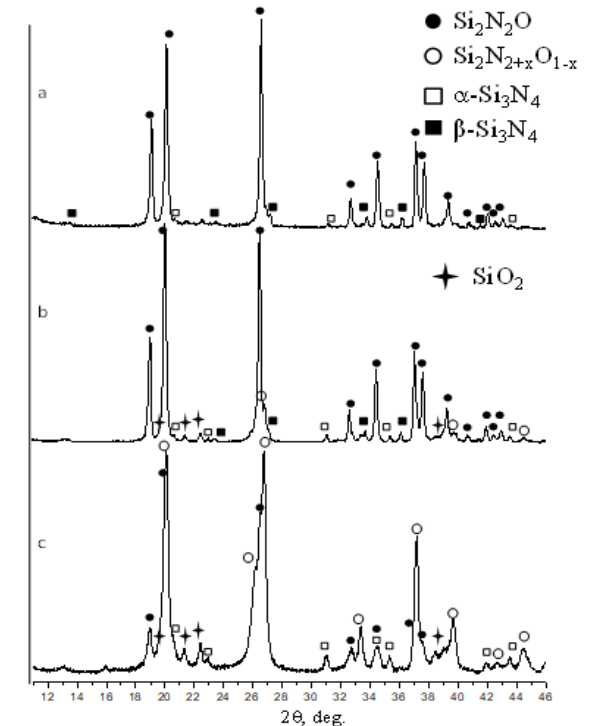
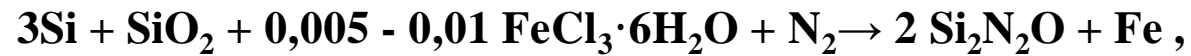


Рис.2. Данные РФА: (а)
 $n=0.015\text{M}$, (b) $n=0.021\text{M}$,
(с) $n=0.09\text{M}$

СВС поликристаллических волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Оксинитрид кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ предназначен для создания широкого класса современных керамических материалов, способных работать при высоких температурах, больших механических нагрузках и в агрессивных средах. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ является ключевыми диэлектриком, используемым в микроэлектронике.



$P_{\text{N}_2} = 4 - 10 \text{ МПа}$, $T_r \leq 2100 \text{ К}$.

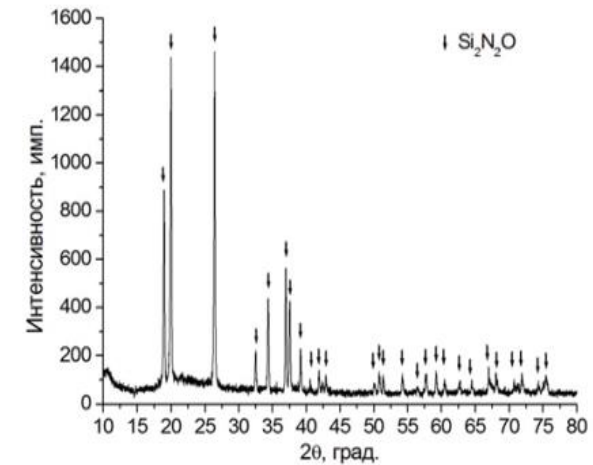
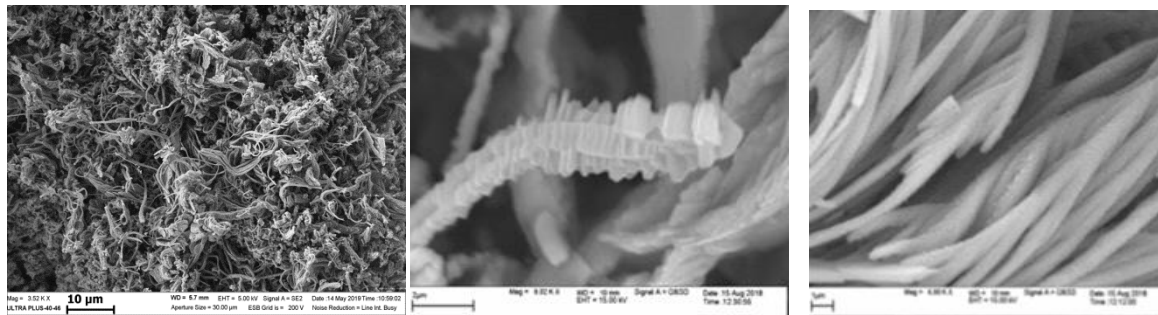


Рис.1. Данные РФА.

Рис. 2. Типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_2 кристалл.

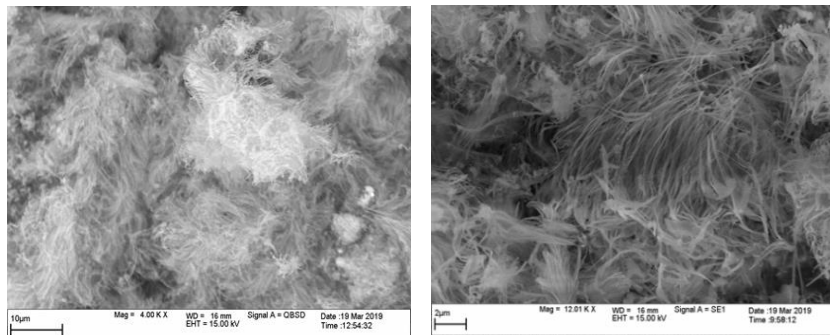


Рис. 3. Типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_2 аморфный

Лаборатория макрокинетики процессов СВС в реакторах (№ 12, зав. лаб. Грачев Владимир Викторович)



НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ:

✓ **Экспериментальная диагностика** процессов СВС в реакторах, изучение механизма и закономерностей формирования в режиме горения состава и структуры продуктов, в том числе при высоких газовых давлениях

✓ **Разработка теоретических основ** и построение физико-химических моделей процессов СВС с привлечением методов математического моделирования



Синтез оксинитрида кремния в режиме фильтрационного горения

По данным: И.А. Студеникина, А.В. Линде, В.В. Грачёва

Оксинитрид кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – материал для получения конструкционной керамики с высокими физико-механическими свойствами при повышенных температурах и высокой жаростойкостью.

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – основа для орто-сиалонов.

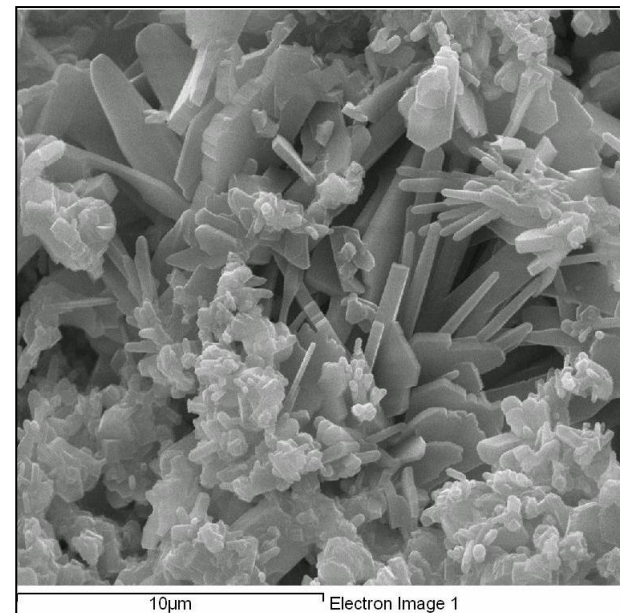
Традиционные методы получения:

- Реакционное спекание,
- Горячее изостатическое прессование (HIP),
- Электроразрядное спекание (SPS).

Недостатки: высокотемпературные печи, прессы, время спекания ~ **десятки часов**.

Получение $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в режиме фильтрационного горения:

Для синтеза используется тепло химической реакции. Высокая температура локализована только в зоне реакции. Тепловое воздействие на стенки реактора умеренное. Время синтеза ~ **десятки минут**.

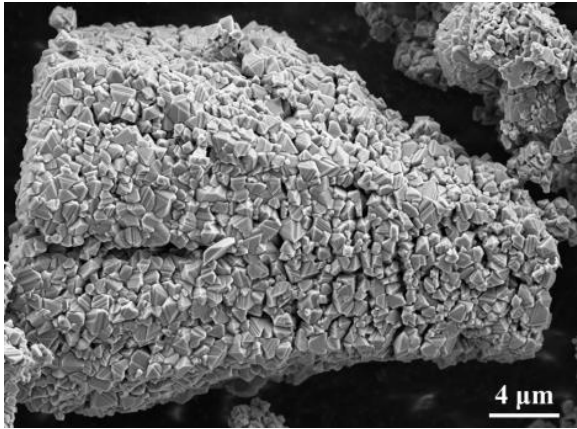


Исследованы закономерности горения смесей порошков Si , SiO_2 , Si_3N_4 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в среде сжатого азота и воздуха. Определены условия получения продукта, содержащего до 94% фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

- *Studenikin, I.A. & Grachev, V.V. Synthesis of silicon oxynitride by infiltration-mediated combustion. Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2008, Vol.17, No.4, pp. 237.*
- *N. Pradeilles, M.C. Record, R.M. Marin-Ayral, A.V. Linde, I.A. Studenikin, V.V. Grachev "Influence of thermal conditions on combustion synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase", Materials Research Bulletin, 2008, v.43, no.2, pp. 463-472.*
- *I.A. Studenikin, V.V. Grachev, COMBUSTION SYNTHESIS OF SILICON OXYNITRIDE UNDER AIR PRESSURE. Abstract of XI International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2011), p.317, 5 -9 September 2011, GREECE.*

Синтез оксинитрида алюминия (AlON) в режиме фильтрационного горения и получение оптически прозрачной керамики на его основе

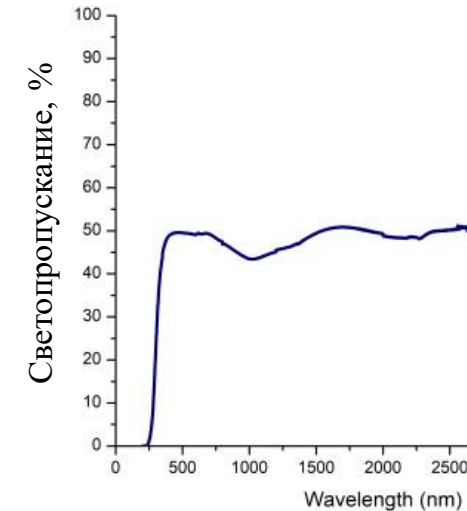
По данным: Т.Г. Акопджаняна



Микроструктура порошка AlON, начальное давление азота 60 МПа



Фотография оптически прозрачного образца, спеченного из порошка AlON



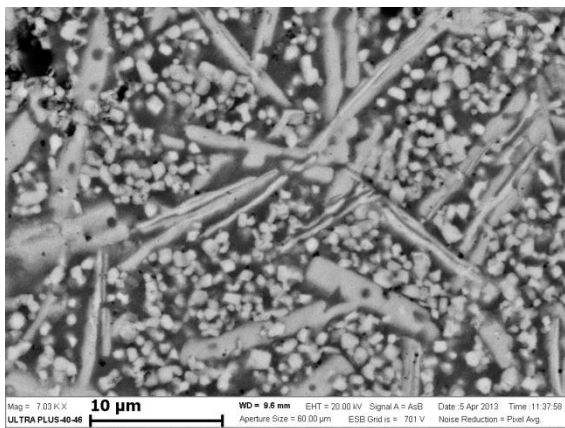
Светопропускание образца, спеченного из порошка AlON

- ✓ Синтез AlON в режиме фильтрационного горения: определены оптимальные условия получения порошка однофазного оксинитрида алюминия. Показана возможность регулирования микроструктуры порошков и получение мелкодисперсных порошков.
- ✓ Спекание полученных порошков AlON позволило получить оптически прозрачную керамику со светопропусканием до 52%.
- ✓ Свойства керамики AlON : твердость $17,7 \pm 2.0$ GPa, модуль Юнга $E=320 \pm 29$ ГПа, упругое восстановление 62.8%.
- Akopdzhanian, T.G., Rupasov S.I., Vorotylo S. Chemically activated combustion synthesis of AlON under high nitrogen pressure. *Combustion And Flame* 232, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111560>
- Akopdzhanian, T.G., Kondakov A.A., Rupasov S.I., Kozlova A.P., Pankratov V. Optical properties of powder and ceramics of aluminium oxynitride obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Lithuanian journal of physics* 61, 169–176 (2021). <https://doi.org/10.3952/physics.v61i3.4516>
- Akopdzhanian, T.G. SHS of AlON Powder under Pressure of Nitrogen Gas: Controlling Product Patterning. *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 29, 124-125 (2020). <https://doi.org/10.3103/S1061386220020028>

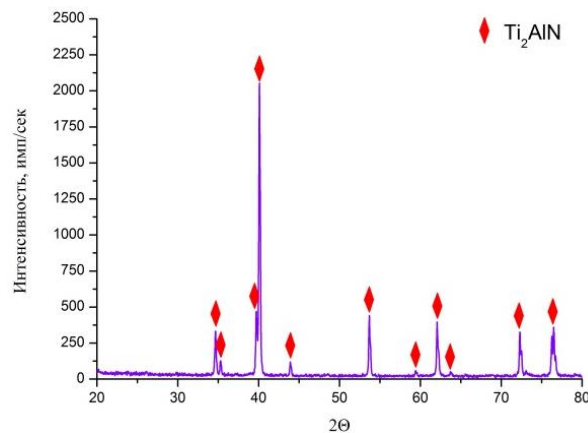
Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN

По данным: А.А. Кондакова, И.А. Студеникина, А.В. Линде, В.В. Грачёва

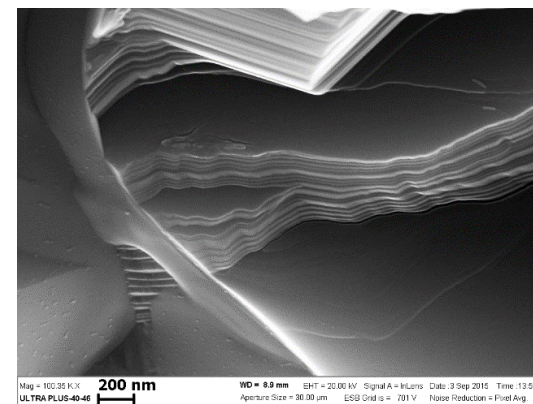
Материалы на основе Ti_2AlN обладают уникальной комбинацией свойств, сочетают в себе одновременно достоинства металлов и керамики, что делает их привлекательными для различных высокотемпературных применений.



Структура продукта горения



Рентгенограмма продукта спекания



Наноламинатная структура Ti_2AlN
(синтез спеканием)

Синтез Ti_2AlN в режиме фильтрационного горения: определены закономерности горения смесей порошков Ti , Al , $TiAl$ в среде азота. Продукт горения представляет собой композит на основе двухфазной ($TiAl$ и $TiAl_3$) интерметаллидной матрицы, дисперсно-упрочненной микронными и субмикронными округлыми зернами TiN и армированной пластинками **МАХ-фазы Ti_2AlN (с максимальным содержанием до 50%)**.

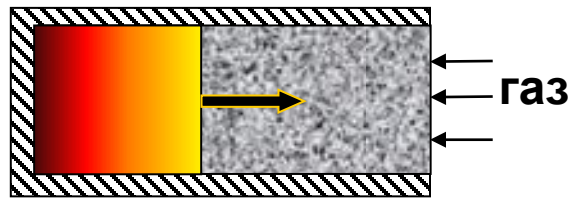
Синтез Ti_2AlN спеканием в вакууме: были определены оптимальные режимы спекания ($Ti:Al:TiN=1:1:1$, $T=1400^\circ C$, $t=1$ час) и получен продукт **со 100% содержанием МАХ-фазы Ti_2AlN массой 500 г**, что открывает принципиальную возможность масштабирования процесса для промышленного освоения.

- A. A. Kondakov, I. A. Studenikin, A. V. Linde, N. A. Kondakova, and V. V. Grachev. *Synthesis of Ti_2AlN MAX-phase by sintering in vacuum*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 558 (2019) 012017
- Kondakov A.A., Grachev V.V., *Combustion Modes of Ternary System Titanium–Aluminum–Nitrogen. Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade / Edited by A.A. Borisov and S.M. Frolov – Moscow: TORUS PRESS, 2015. – Vol.2, pp. 205-207.*

ДВУМЕРНЫЕ РЕЖИМЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

теоретическое моделирование

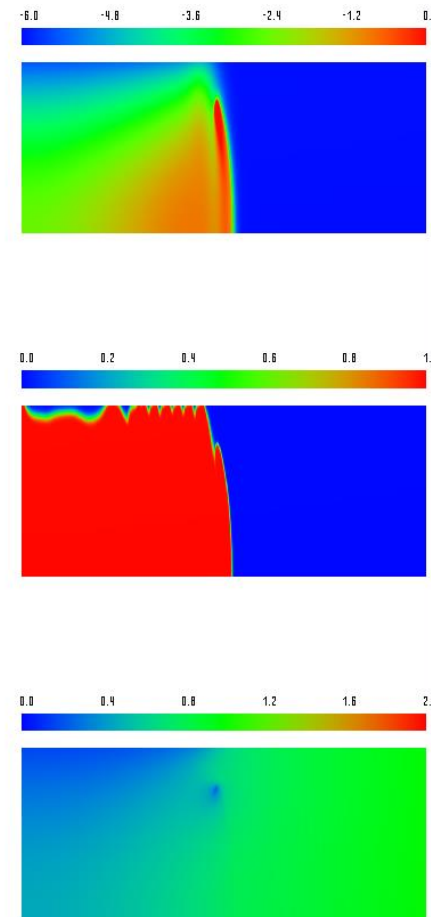
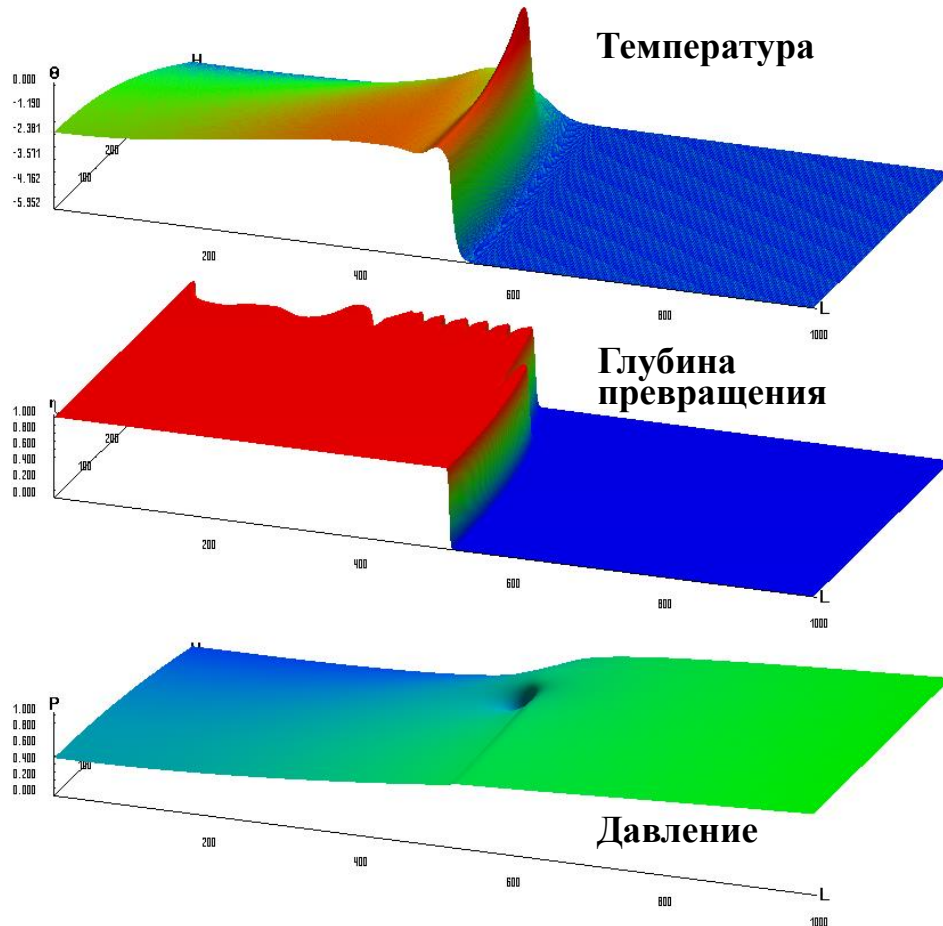
По данным: В.В. Грачёва, Р.В. Соловьёва



Профили



Вид сверху



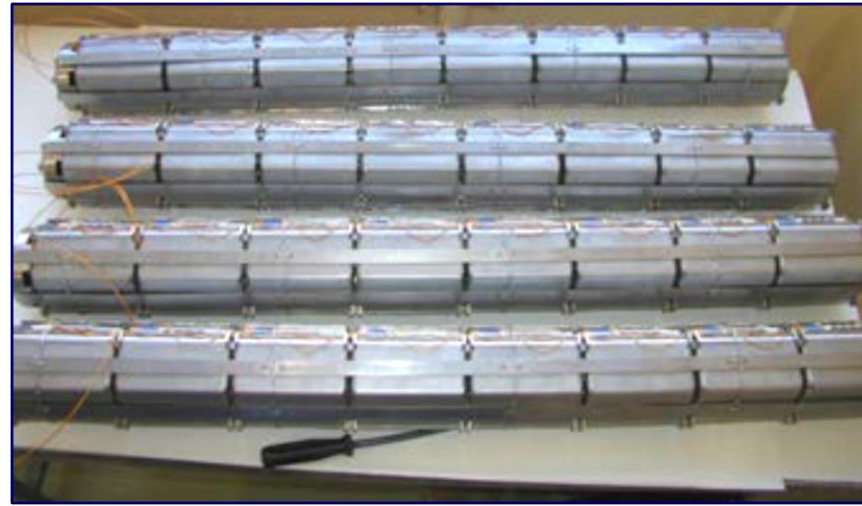
Изучена последовательность смены режимов горения при увеличении начального давления газа-реагента. Обнаружен режим с периодическим зарождением в центре образца высокотемпературного очага реакции с последующим его поперечным движением и выходом на поверхность образца.

Автономная система вакуумирования в режиме фильтрационного горения

По данным: В.В. Грачёва, И.А. Студеникина, А.В. Линде, А.А. Кондакова, В.С. Вишнякова



Подготовка системы к испытанию



Пакеты кассет системы поглощения газов



Стенд комплексной отработки системы

В рамках **Гособоронзаказа** разработана автономная система вакуумирования в режиме фильтрационного горения, все межведомственные испытания системы прошли успешно. Разработан комплект технической документации ТИ, ТУ, РКД с литерой «О». Совместным решением № 384/1317-19 от 25 марта 2019 г. Министерства обороны, АО «ЦКБ МТ «Рубин» и ПАО «Калужский турбинный завод» ИСМАН назначен головным изготовителем пакетов кассет. В настоящее время пакеты изготавливаются в ИСМАН и поставляются на Калужский турбинный завод. Разработка вошла в перечень важнейших результатов, полученных РАН в 2019-2020 гг. и готовых к практическому применению.

Лаборатория СВС

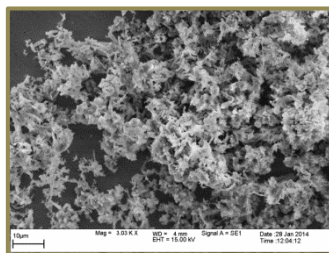
(№ 14, зав. лаб. Лорян Вазген Эдвардович)



Разработка технологий СВС и изготовление керамических порошков для производства конструкционной и функциональной керамики, нанесения жаростойких покрытий

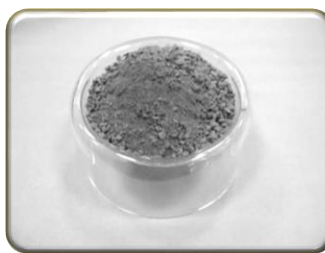
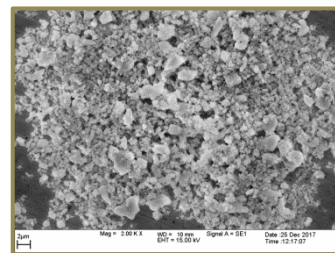
Разработаны и внедрены в производство следующие СВС технологии:

- Технологии СВС порошков нитрида алюминия с разной дисперсностью;
- Технология СВС композиционного порошка $AlN \cdot Y_2O_3$;
- Технологии СВС порошков нитрида и карбида кремния с волокнистой и равноосной морфологией частиц;
- Технология СВС композиционного порошка $Si_3N_4 \cdot MgO$;
- Технология СВС порошка нитрида циркония для нанесения жаростойких покрытий;
- СВС технология азотирования сплава «Ванадий-алюминий» для получения азотсодержащих лигатур титановых сплавов;
- Разработана методика получения наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана.

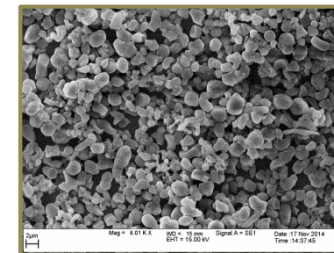
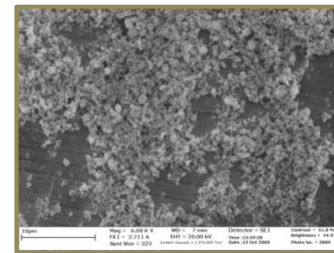


Морфология частиц порошков нитрида кремния, Si_3N_4
Характеристики порошка соответствуют уровню ведущих производителей в мире.

Порошки нитрида кремния внедрены в производство на ОНПП «Технология» г. Обнинск



Азотированный сплав (V-Al) внедрен в производство на ОАО «Уралредмет» г. Верхняя Пышма

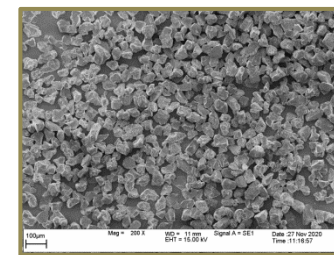


Морфология частиц порошков AlN и керамика
Коэффициент теплопроводности керамики до 200 Вт/(м·К)
Порошки AlN разработки ИСМАН используются на 12-ти предприятиях РФ



Порошок нитрида циркония

Содержание основного вещества - 99,5%.
Порошок внедрен в производство на АО «Воткинский завод» г. Воткинск



Керамика $Si_3N_4 \cdot MgO$

Порошок внедрен в производство на ОНПП «Технология» г. Обнинск



СВС материалы для решения проблем переработки и утилизации промышленных, бытовых и радиоактивных отходов



Одним из ответственных узлов мобильного модуля при плазменной газификации отходов с жидким шлакоудалением, является реактор пиролиза низкокалорийного сырья. Футеровка шахты реактора должна быть выполнена из коррозионностойких огнеупорных теплоизолирующих материалов с наружной облицовкой стальным листом. Для увеличения эффективности и ресурса в проекте предлагается применить трёхслойную футеровку из керамики, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Первый слой такой футеровки может состоять из шлакоустойчивого композиционного СВС материала SiAlON-SiC-BN; второй слой - из радиационно-стойкой СВС-керамики на основе нитрида бора (BN-B или BN-TiB₂); третий слой - из высокопористого теплоизолирующего материала на основе СВС-карбида кремния.



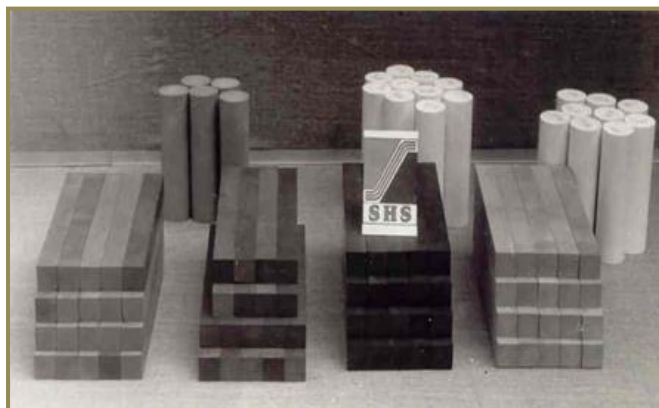
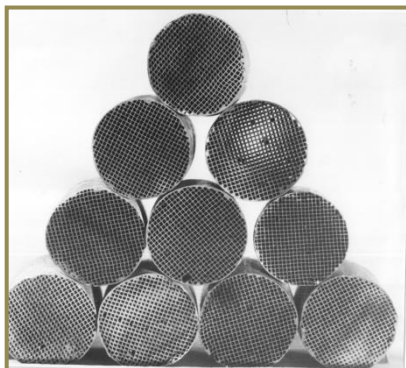
СВС – керамические изделия (пористость - $5 \leq \Pi \leq 40\%$)

Состав продуктов:

BN, B-BN, B-BN-Me_nO_m, BN-SiO₂, BN-TiB₂, AlN,
AlN-Me_nO_m, AlN-TiB₂, SiAlON, SiAlON-SiC-BNSiAlON-TiB₂, SiAlON-ZrB₂,
SiAlON-BN, TiB₂, фторфлогопиты: KMg₃[Si₃AlO₁₀]F₂, NaMg₃[Si₃AlO₁₀]F₂

Виды изделий:

Стержни, тигли, втулки,
кирпичи, пластины, шайбы,
крепёжные изделия,
испарительные элементы,
сотовые структуры, покрытия
и др. Макс. размеры изделий:
d = 75мм, L = 250÷300мм

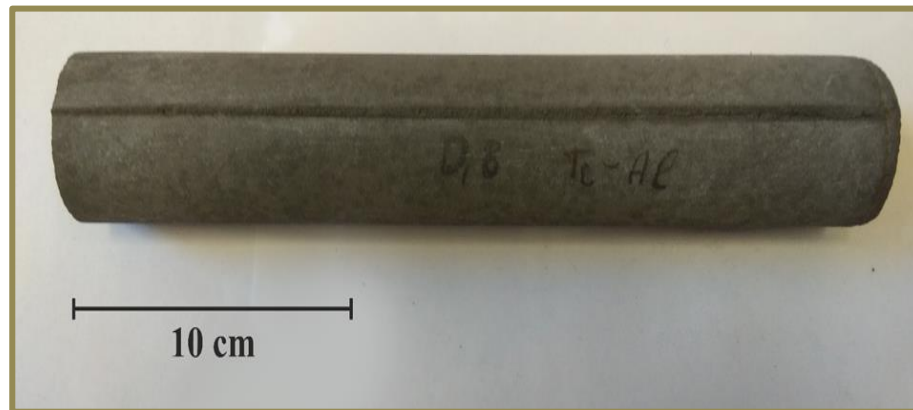


Области применения:

1. Оснастка оборудования для плавки цветных металлов и аморфных сплавов, для воздушно-плазменной резки металлов, для получения порошков инструментальных и конструкционных нержавеющей сталей.
2. Футеровка высокотемпературных калориферов, канала МГД-генератора, оснастка и футеровка установок для чёрной и цветной металлургии.
3. Биозащита.



СВС мембрана из порошков сплава ПТЮ (95%Ni- 5% Al) +Co3O4



1. Содержит каталитически активные наночастицы никеля и кобальта.
2. Генерирует водород при высокоэффективной реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ без нанесения дорогостоящих каталитических слоев активных компонентов. Производительность по синтез-газу состава $H_2/CO \sim 1$ в процессе УРМ при $800^\circ C$ более $85\ 000\ л/ч \cdot дм^3$
3. Совместно с ИНХС РАН разработан макет энергетической станции с использованием твердооксидного топливного элемента, интегрированного с мембранно-каталитическим конвертером топлива (ТОТЭ), включающим разработанные мембраны. Достигнуты высокие массогабаритные характеристики батареи элементов: удельный объем $3,3\ л/кВт$ и $1,6\ кг/кВт$.



Рис.1. Прототип энергетической станции

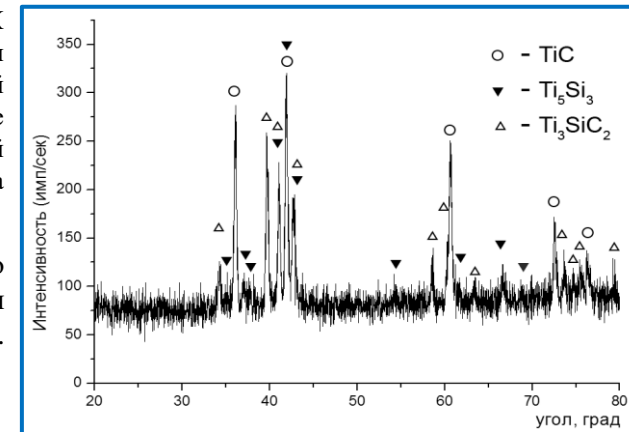


Синтез в режиме силового СВС - компактирования (ТТ-3) компактных заготовок из модифицированных материалов группы СТИМ для пар трения и для деталей ротора редуктора с трохоидным профилем зацепления

Проведен синтез антифрикционного композиционного материала содержащего TiC и МАХ - фазу 312 – Ti_3SiC_2 для деталей пар трения способом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с компактированием горячей заготовки путем прессования (СВС-прессование). Показана возможность синтеза в режиме силового СВС - компактирования МАХ-фазы 312 – Ti_3SiC_2 . Синтезирован компактный композиционный материал, содержащий карбосилицид титана (Ti_3SiC_2), карбид титана (TiC) и силицид титана (Ti_5Si_3). На рисунке 1 показана рентгенограмма материала.

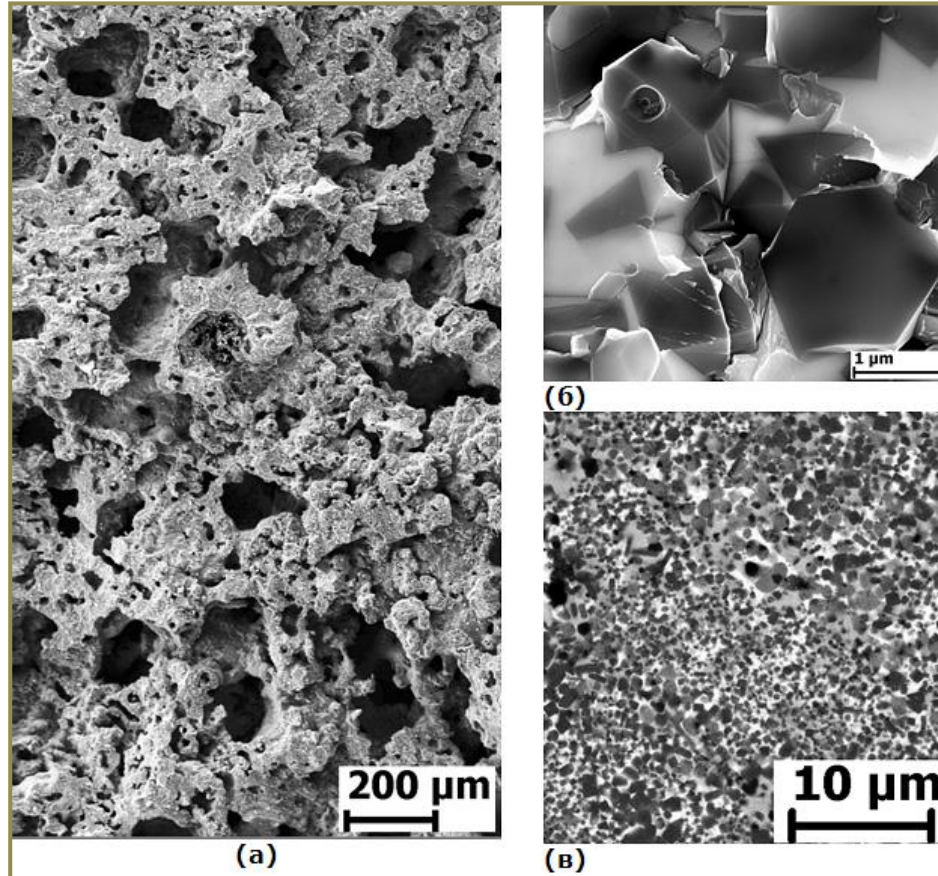
В ИСМАН синтезированы компактные заготовки из модифицированного материала группы СТИМ для деталей ротора редуктора с трохоидным профилем зацепления. Для синтеза материала применялся титан ПТМ-1, бор аморфный. Физико-механические свойства материала:

- Твердость, НРА, не менее – 80;**
- Предел прочности на сжатие, МПа, не менее – 2000;**
- Предел прочности на изгиб, МПа, не менее – 700;**
- Плотность, кг/м³, - 4500 ... 4650.**
- Ударная вязкость, Дж/см², в диапазоне 0,1-0,3.**



Из СТИМ-заготовок изготовлены изделия разных форм, которые проходят испытания в НИИ ТП.

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С КЕРАМИЧЕСКИМ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИМИ КАРКАСАМИ



“СИЛЬНОЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СМЕСЬ”

«титан – бор», «титан – углерод» и др.

+

“СЛАБОЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СМЕСЬ”

композитные частицы-гранулы
«металл-металл», «металл-неметалл» (плакированные,
гранулированные,
мех. активированные и др.)

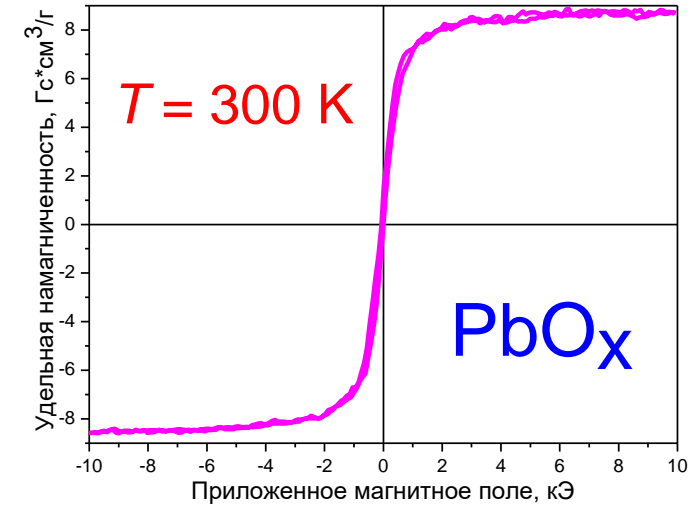
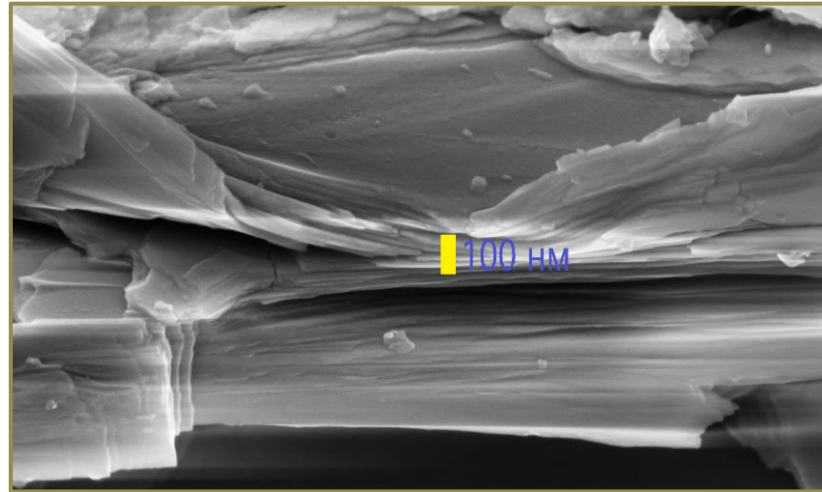
Структура пористого композита
с взаимопроникающими каркасами:

керамическим (TiB_2) и
интерметаллидным ($NiAl$, Ni_3Al),
скол (а, б); шлиф (в).

1. *Ponomarev, M.A., and Loryan, V.E., Synthesis of Porous Composite Materials via Combustion of a Mixture of Titanium, VT6 Alloy, and Amorphous Boron Powders, Inorganic Materials, 2018, vol. 54, no. 8, pp. 772–778.*
2. *Ponomarev, M.A., and Loryan, V.E., Synthesis of Composite Material in Al–Ti–B System during Combustion of Titanium and Boron Powders and Aluminum-Clad Granules of VT6 Alloy // Inorganic Materials: Applied Research, 2019, Vol. 10, No.5, 1204-1212.*
3. *Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of porous composite material at combustion of titanium and boron powders and nickel-clad aluminum granules. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals year. 2020; N6; pp. 716–724.*
4. *Пономарев М. А., Лорян В. Э., Кочетов Н. А., Шукин А. С. Синтез композиционного материала при горении порошков титана, бора и механически активированной смеси алюминия и никеля. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 1–9.*



Левитационно-струйный синтез ферромагнитных nano оксидов неферромагнитных металлов

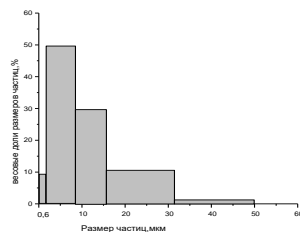
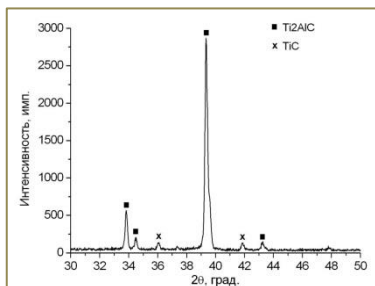
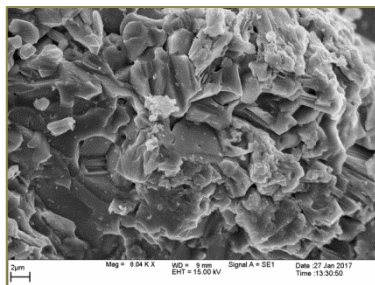


- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, D. Ortega, M.-K. Mafina, M.V. Kuznetsov. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 237-245.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, O.A. Belyakov, I.P. Parkin, S. Sathasivam, M.V. Kuznetsov. Titanium nitride room-temperature ferromagnetic nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 675 (2016) 266-276.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, S. Firth, I.P. Parkin, M.V. Kuznetsov. Levitation-jet synthesis of In-O nanoparticles with room-temperature ferromagnetic properties. *Adv. Powd. Technol.* 28 (2017) 2065-2077.
- Iu.G. Morozov**, S. Sathasivam, O.V. Belousova, I.V. Shishkovsky, M.V. Kuznetsov. Room temperature ferromagnetism in mixed-phase titania nanoparticles produced by the levitation-jet generator. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 3304-3316.
- Iu.G. Morozov**, S. Sathasivam, O.V. Belousova, I.P. Parkin, M.V. Kuznetsov. Effect of synthesis conditions on room-temperature ferromagnetic properties of Mg-O nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 765 (2018) 343-354.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, S. Sathasivam, M.V. Kuznetsov. Room-temperature ferromagnetism in an amorphous alumina on the surface of aluminum nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 1347-1356.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, M.V. Kuznetsov. Room-temperature ferromagnetism in nanostructured sub-micron Cd/CdO particles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 664-670.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, S. Sathasivam, I.P. Parkin, M.V. Kuznetsov. Some peculiarities of room-temperature ferromagnetism in ensembles of mixed-phase TiN_x-TiO_y nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 134 (2021) 111092.
- Iu.G. Morozov**, O.V. Belousova, M.V. Kuznetsov. High-temperature ferromagnetism and super-high-temperature superconductivity in Pb-O nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B.* 264 (2021) 114940.

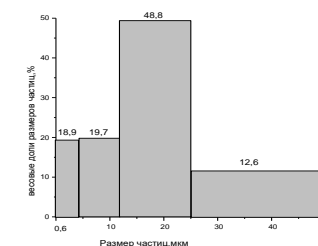
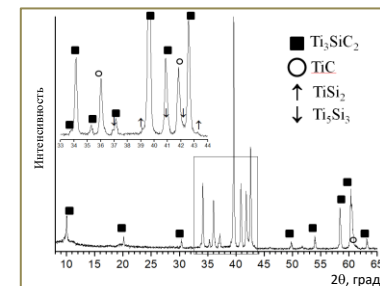
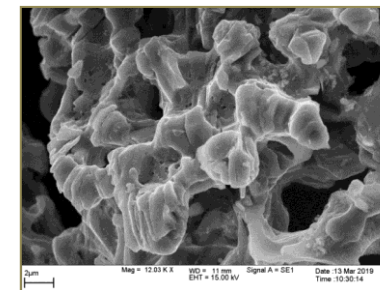


Самораспространяющийся высокотемпературный синтез МАХ фаз с восстановительной стадией

Синтез МАХ фазы Ti_2AlC :
 $TiO_2 + Mg + Al + C \rightarrow Ti_2AlC + MgO$



Синтез МАХ фазы Ti_3SiC_2
 $3TiO_2 + 6Mg + Si + 2C = Ti_3SiC_2 + 6MgO$



Разработаны технологические принципы получения МАХ фаз Ti_2AlC и Ti_3SiC_2 (>90 %) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией. Порошки Ti_2AlC представляют собой конгломераты толщиной от 100нм до 200нм, состоящие из скопления слоистых частиц. Это обеспечивает данным материалам высокие прочностные характеристики, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару в сочетании с хорошей механической обрабатываемостью и химической стойкостью.

Морфология частиц Ti_3SiC_2 имеет выраженную ламинатную структуру с толщиной слоев 130-770 нм, характерную для типичных МАХ фаз. Материал из Ti_3SiC_2 применяется при изготовлении труб для циркуляции жидкого свинца, в защитных покрытиях на оболочках из Zirkalov сплавов, электродов для электролиза HCl при получении Cl_2 , в материале электрических контактов для SiC электронных компонентов.

Vershinnikov V.I., Kovalev D.Y. *Synthesis of the Ti_2AlC MAX Phase with a Reduction Step via Combustion of a $TiO_2 + Mg + Al + C$ Mixture. Inorganic Materials. 2018. T. 54. № 9. C. 949-952. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090170h>*

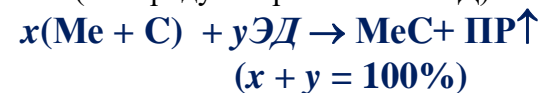
V. I. Vershinnikov and D. Yu. Kovalev *Synthesis of the Ti_3SiC_2 MAX Phase via Combustion in the $TiO_2-Mg-Si-C$ System ISSN 0020-1685, Inorganic Materials, 2020, Vol. 56, No. 12, pp. 1211–1216. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020.*

DOI: 10.1134/S0020168520120171



Синтез порошков монокарбидов тантала (TaC) и гафния (HfC)

Исходные смеси для синтеза карбидов представляли собой смесь порошков тантала, гафния, углерода и энергетической добавки (ЭД). Реакция протекала по следующей химической схеме (ПП продукты разложения ЭД):



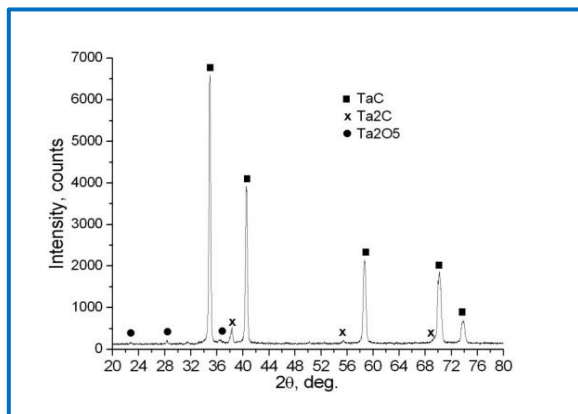
Синтез TaC проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона, при P = 2 атм. Карбид гафния (HfC) синтезировали на воздухе, при атмосферном давлении.

Таблица соответствия размеров частиц (D, μm) заданным значениям весовых долей TaC:

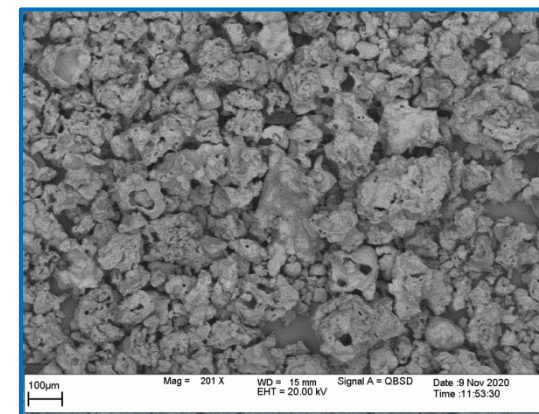
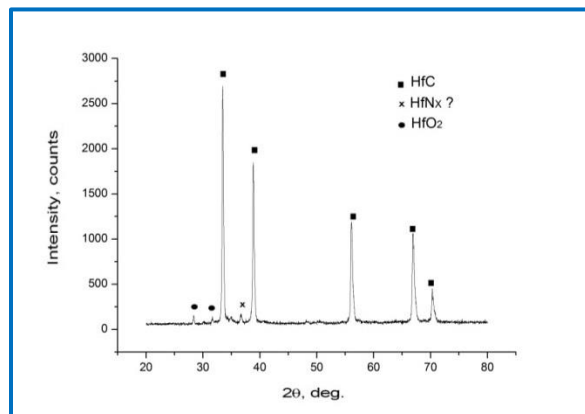
D, μm	1.75	2.98	5.26	7.29	10.6	13.8	16.4	19.4	23.8	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Таблица соответствия размеров частиц (D, μm) заданным значениям весовых долей HfC:

D, μm	1.92	4.90	10.4	20.2	30.3	43.9	53.9	63.9	77.8	150
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100



Фазовый состав синтезированных продуктов



Порошок синтезированного карбида гафния



СВС интерметаллидных и слюдокристаллических соединений с использованием рудных концентратов, минерального и оборотного сырья в атмосферных условиях.



Определены оптимальные составы исходных смесей, позволяющих использовать рудные концентраты, минеральное сырьё (кварцевый песок) и криолит вторичный в качестве компонентов для синтеза востребованных в промышленности целевых продуктов.

Проведены:

- исследования процесса синтеза ферросплавов – феррохрома и ферротитана.
- исследования процесса синтеза фторфлогопита ($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$).

Синтезированы:

- **феррохром (рис.1)** с содержанием железа и хрома в целевом продукте 32% и 66% соответственно. Согласно классификации, принятой в промышленном производстве, синтезированный феррохром можно отнести к низкоуглеродистому феррохрому с содержанием углерода 0,2% .
- **ферротитан (рис.2)** с содержанием Fe- 60%, Ti-28,2% и Al-10% близкий по составу к промышленной марке ФТи30.
- слюда на основе **фторфлогопита**.

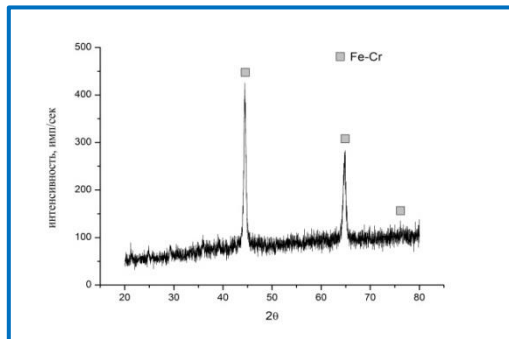


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного феррохрома.

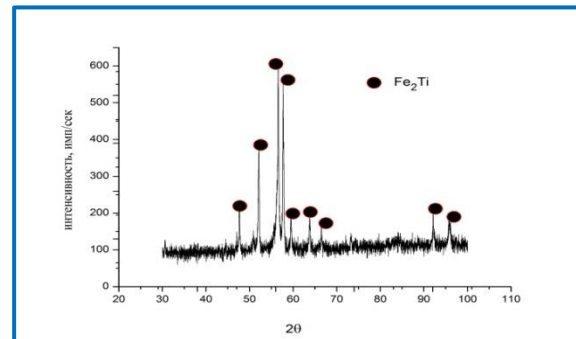


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированного ферротитана.

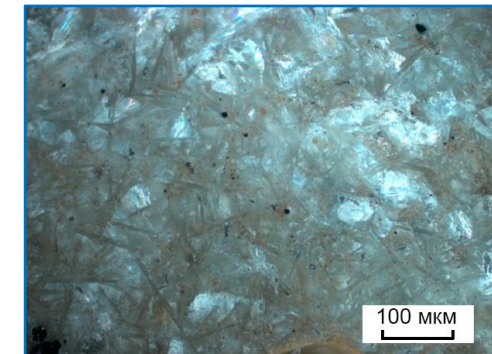
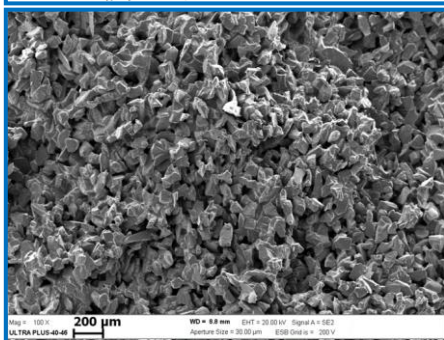
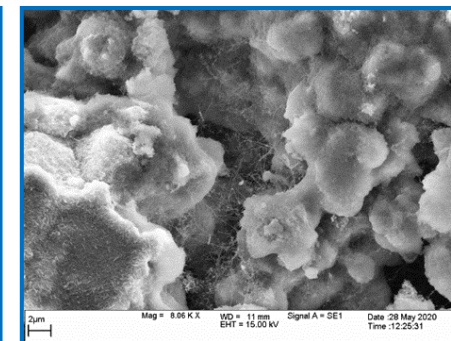
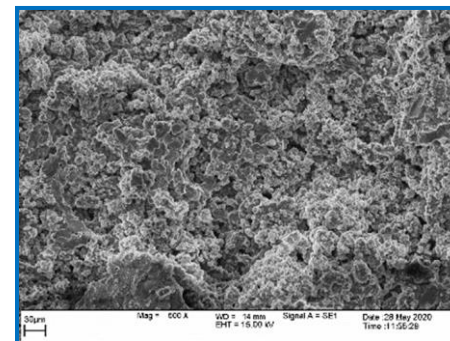
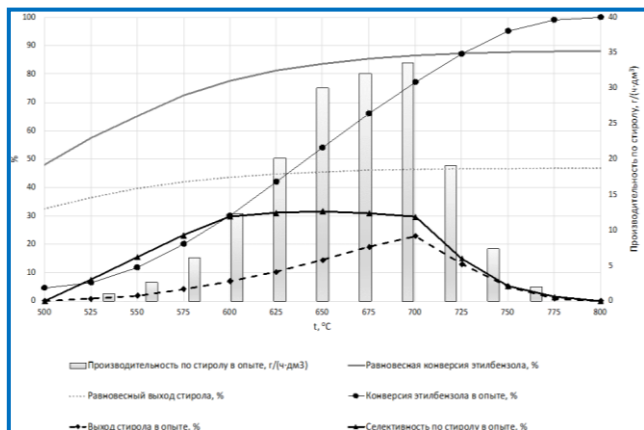
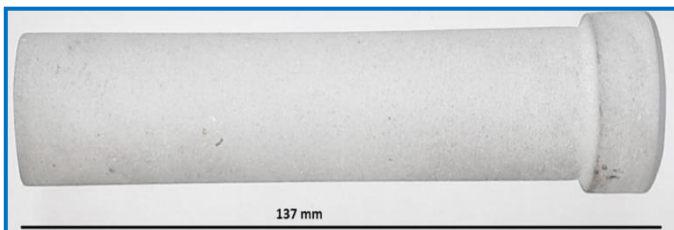


Рис.3. Структура синтезированного материала на основе СВС-фторфлогопита.



Научные основы технологии одностадийного синтеза пористого керамического каталитического конвертера состава $[Re, W]/\alpha-Al_2O_3$ для дегидрирования этилбензола в стирол и фильтров на основе нанопористых керамических материалов, обладающих высокоразвитой наноструктурированной пористостью



Полученный керамический каталитический конвертер « $[Re, W]/\alpha-Al_2O_3$ » способен производить стирол с высокой селективностью в широком диапазоне температур с наиболее высокой долговечностью и непрерывностью эксплуатации.

- Синтезирован материал с наноразмерными порами, в состав которого, согласно РФА, входят $TiAl_3$, Al и Al_2O_3 .
- Результаты термических испытаний выявили возможность эффективного использования нанопористых фильтров на основе $TiAl$ в условиях повышенных температур (до 800 °C), в том числе при воздействии агрессивных сред.
- Получены фильтры на основе нанопористых материалов с физико-мех. характеристиками: открытая пористость 48%; фильтрационный показатель $\gamma = 0,062$; размер пор порядка 0,1-0,2 мкм.

Лаборатория рентгеноструктурных исследований (№ 15, зав. лаб. Ковалев Дмитрий Юрьевич)

Направление работ лаборатории РСИ

фундаментальные и прикладные исследования СВС на основе дифракционных методов.

1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ материалов.

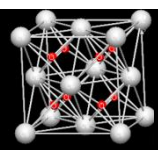
- проведение исследований фазового состава материалов, получаемых в условиях СВС;
- структурный анализ новых соединений;
- расчеты методом DFT сложных неорганических соединений, и их термодинамических функций.

2. Изучение динамики фазовых и структурных превращений в гетерогенных средах на основе разработанного метода динамической рентгенографии.

- исследование механизма фазообразования при СВС, непосредственно в волне горения;
- исследование динамики кристаллизации аморфных веществ;
- динамика фазового состава материалов в процессе термической обработки.

3. Проведение высокотемпературных рентгенодифракционных исследований.

- оценка температурной стабильности нанокристаллических и аморфных материалов;
- исследование фазовых переходов при нагреве веществ;
- определение коэффициентов термического расширения соединений.

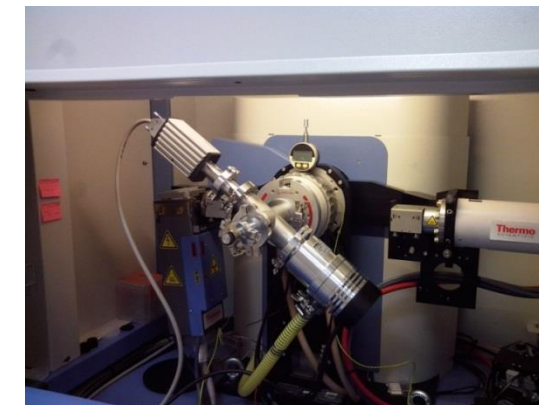


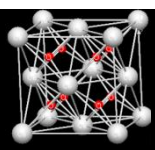
Оборудование лаборатории РСИ

1. Дифрактометры ДРОНЗ с комплексами автоматизации регистрации и управления с трубками Cu, Fe и Mo для решения стандартных задач рентгенофазового анализа - качественный и количественный анализ проб, определение структурных параметров соединений.

2. Комплекс динамической рентгенографии для исследования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Позволяет проводить *in situ* регистрацию фазовых превращений материала и эволюцию его кристаллической структуры за время от 100 миллисекунд. Установка включает источник излучения с трубкой типа БСВ, реакционную камеру на гониометрической приставке и позиционный быстродействующий детектор.

3. Дифрактометр ARL X`TRA с детектором Пельтье и высокотемпературной приставкой Anton Paar для решения сложных научно-исследовательских задач. Исследования структуры и фазового состава материалов проводятся интервале температур 25- 2000°C в инертных средах (вакуум, гелий) и на воздухе при 25- 1300°C.

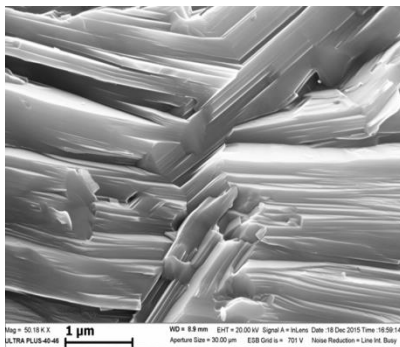
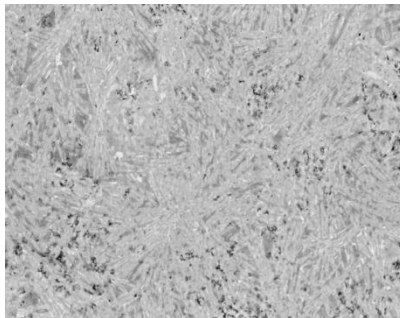




Синтез и кристаллическая структура новой МАХ фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

Методом СВС из порошковой смеси Zr-Ti-Al-C впервые получен материал, содержащий МАХ фазу состава $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

Микроструктура материала

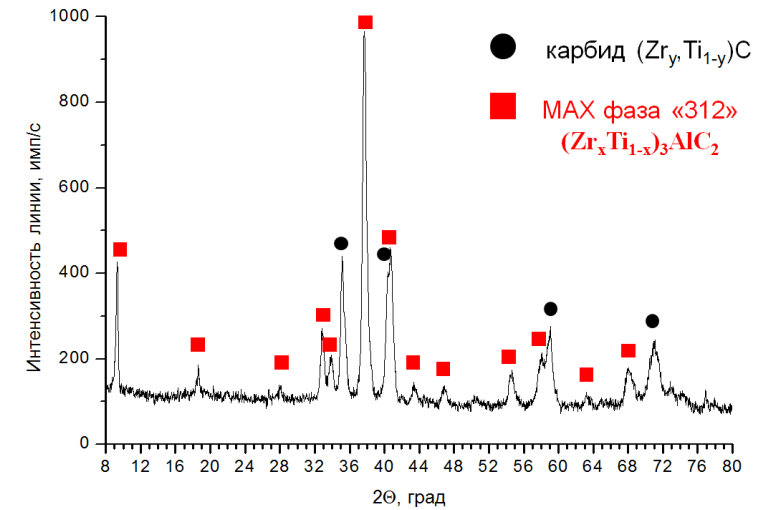


Кристаллографические данные $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

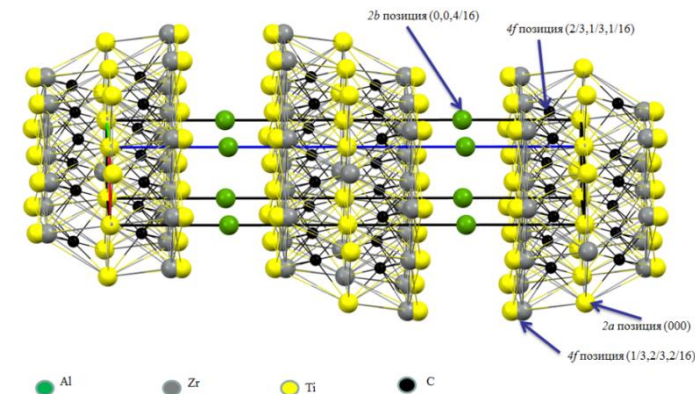
Параметр	$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$
a , Å	3.174(2)
c , Å	19.08(1)
V , Å ³	166.5(2)
Пр.гр.	$R\bar{6}_3/mmc$
d , г/см ³	5.18
Zr ¹ - C, Å	2.503
Zr ² - C, Å	1.996 (2.062)
Zr ¹ - Zr ¹ , Å	3.174
Zr ² - Zr ² , Å	3.174 (3.174)
Zr ² - Zr ¹ , Å	3.098 (3.224)
Zr ² - Al, Å	2.919 (2.808)

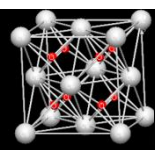
Определены структурные параметры фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$. Установлено, что она относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ и является твёрдым раствором с разупорядоченным расположением атомов Ti и Zr в металло-углеродном слое, занимающих в равных долях позиции 2a и 4f.

Дифрактограмма продукта



Фрагмент кристаллической структуры $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

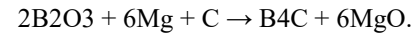




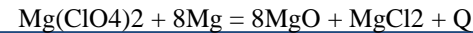
Синтез и кристаллическая структура нового соединения $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

Синтез $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

Методом СВС с восстановительной стадией получен продукт, состоящий из кристаллитов карбида бора (5-20 мкм) и крупных кристаллов размером до 1 мм цветом от янтарного до черного. Синтез осуществлялся по реакции:



В шихту вводили окислитель - перхлорат магния, который обеспечивал увеличение температуры горения до 2500°C.



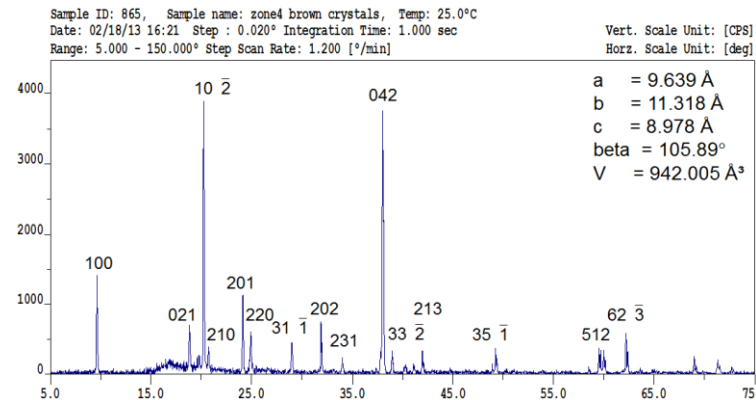
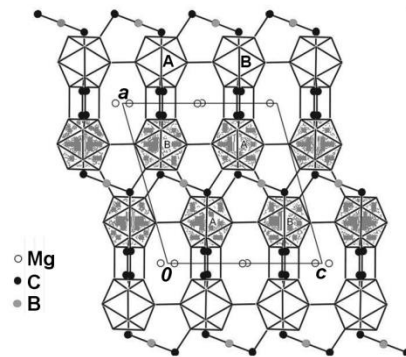
Кристаллографические данные $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

Параметр	Значение
a	9.639(1) Å
b	11.318(1) Å
c	8.978(1) Å
β	105.89(3)°
Cell volume (V)	942.00(5) Å ³
Space group	P 2 ₁ /b
X-ray crystal density	2.505
Absorption coefficient (μ)	0.195 cm ⁻¹
θ (min)	2.97°
θ (max)	35.84°
Reflex number total	4090
Reflex number I > 2 σ (I)	3326
Refine number parameters	279
R factor all	0.0740
GOF	0.976

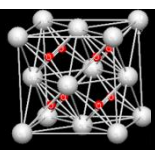
Особенности структуры $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

В структуре $Mg_{1.42}B_{25}C_4$ обнаружено четыре вида связей между икосаэдрами: B–C(sp³) (I), B–C(sp²) (II), B–B (III) и связь B–B (IV). В карбиде бора имеются только связи I и III.

Кристаллическая структура имеет каналы, параллельные оси b элементарной ячейки, в которых располагаются атомы магния не имеющие четкой координации



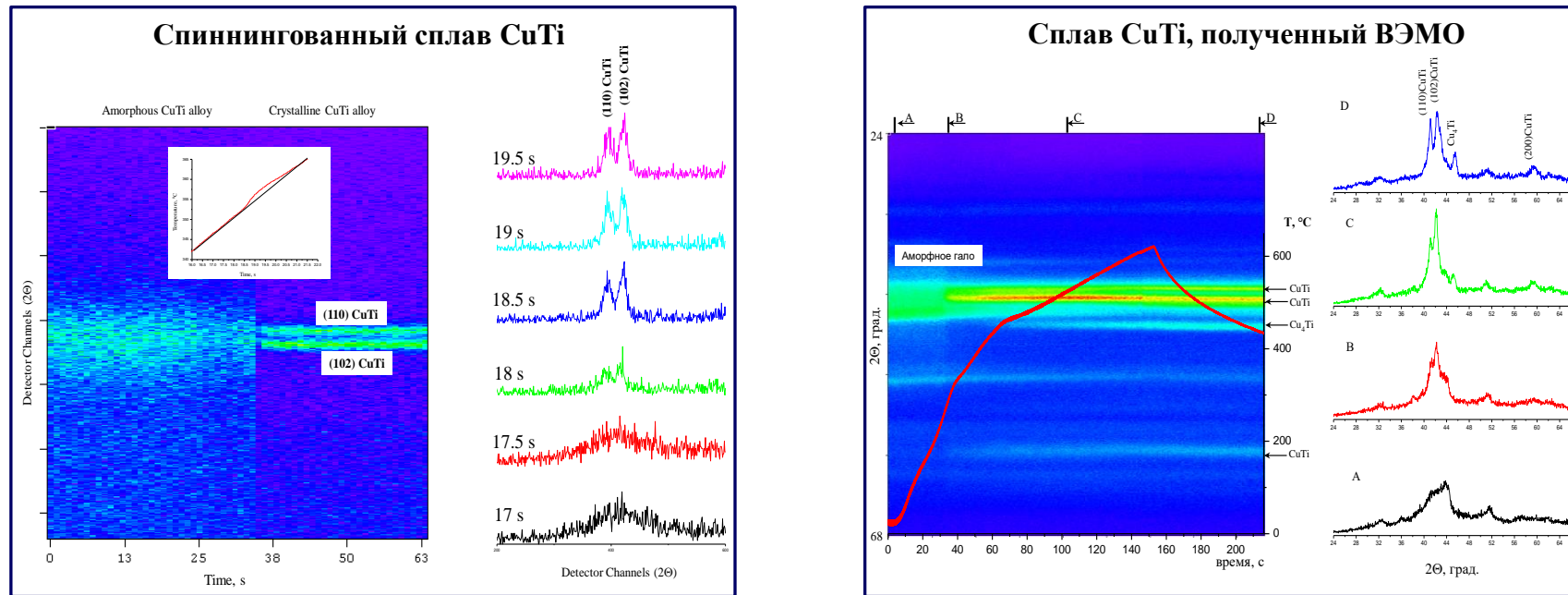
Синтезированы кристаллы нового соединения состава $Mg_{1.42}B_{25}C_4$. Структура кристаллов установлена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Кристаллы $Mg_{1.42}B_{25}C_4$ состоят из икосаэдров состава B_{12} , связанных между собой четырьмя видами ковалентных связей. Это первое соединение, в котором все атомы бора в икосаэдрах занимают кристаллографические независимые позиции, что позволило установить влияние различного вида связей между икосаэдрами на длину связей B–B внутри икосаэдров.



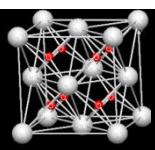
Кристаллизация аморфного сплава CuTi, полученного спиннингованием и высокоэнергетической механической обработкой

Задача. Сопоставление закономерностей кристаллизации аморфного сплава CuTi, полученного методами спиннингования и механического сплавления.
Объекты исследования. Аморфная лента сплава TiCu, полученная путем сверхбыстрой закалки расплава и сплав TiCu, полученный ВЭМО.
Методика. Регистрация методом динамической рентгенографии изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве.

Дифракционная картина при нагреве сплава CuTi



- ❑ Кристаллизация аморфного сплава TiCu, полученного спиннингованием расплава, протекает при температуре выше 350°C в течение промежутка времени, не превышающего 0.5 с. В момент кристаллизации наблюдается структурный переход, при котором снижается общий фон дифракционной картины и возникают дифракционные линии кристаллической фазы γ -TiCu. Промежуточных кристаллических фаз не наблюдается. Изменение структуры сплава сопровождается экзотермическим тепловым эффектом.
- ❑ Кристаллизация сплава с образованием фазы γ -CuTi начинается при нагреве до температуры 250°C и продолжается в течение 20 - 30 секунд. Переход сплава из аморфного в кристаллическое состояние протекает диффузионным путем и связан с ростом наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при активации материала и являющихся зародышами для роста кристаллических зерен фазы CuTi.

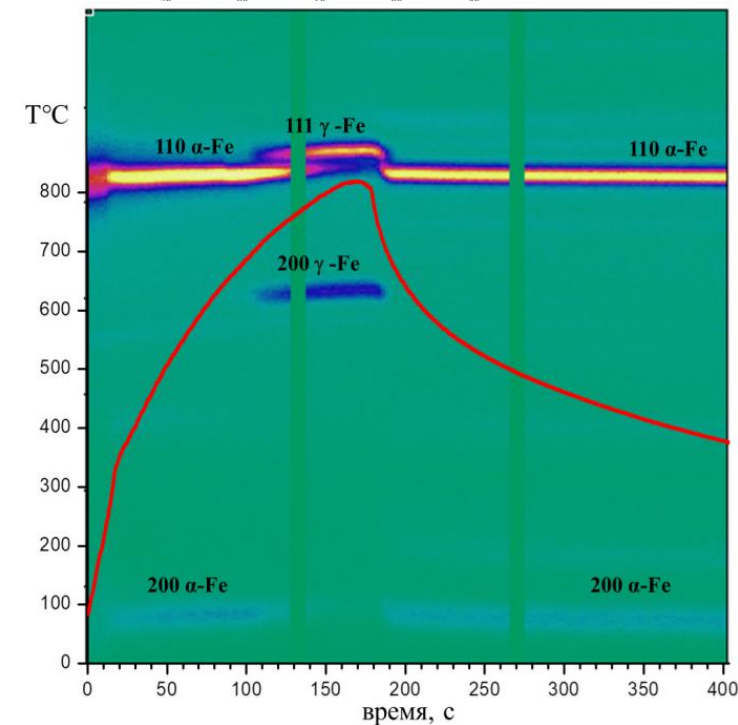
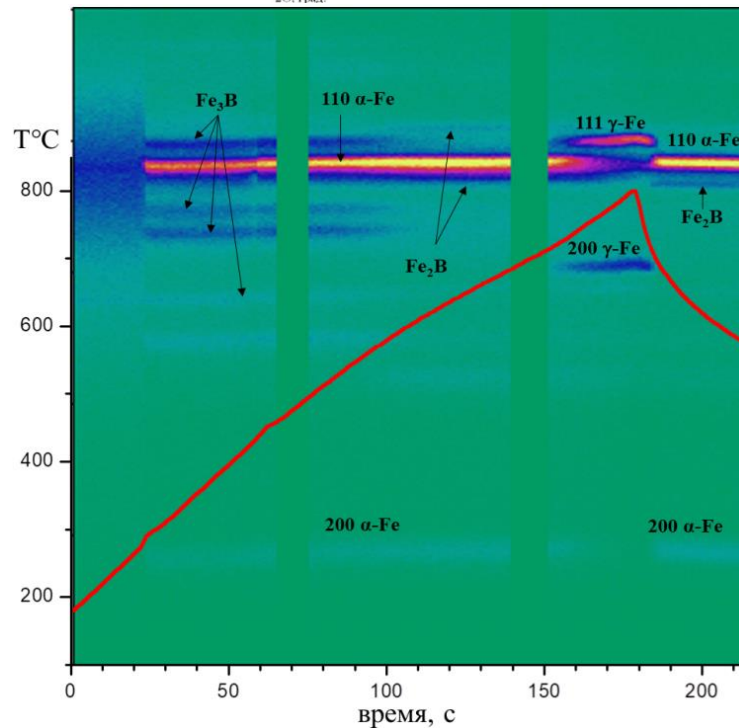
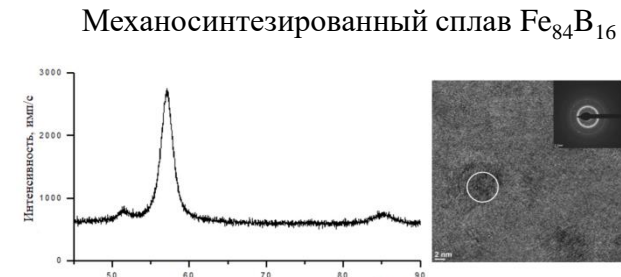
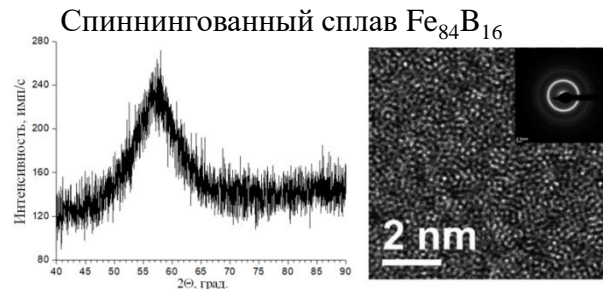


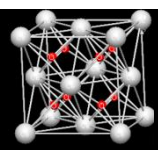
Исследование фазовых превращений в сплаве $Fe_{84}B_{16}$ при нагреве

Задача. Исследование динамики перехода аморфно-кристаллического перехода сплава $Fe_{84}B_{16}$, полученного разными методами.

Объекты исследования. Аморфные сплавы $Fe_{84}B_{16}$, полученные спиннингованием расплава и ВЭМО.

Методика. Регистрация методом динамической рентгенографии изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве.



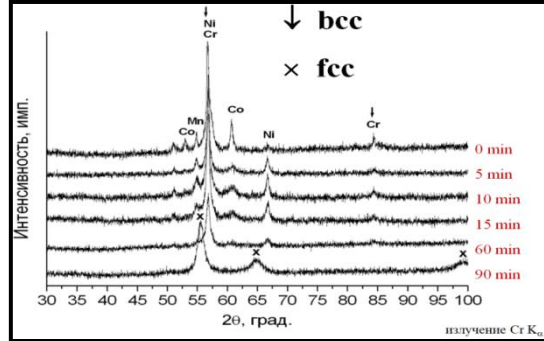


Лаборатория рентгеноструктурных исследований

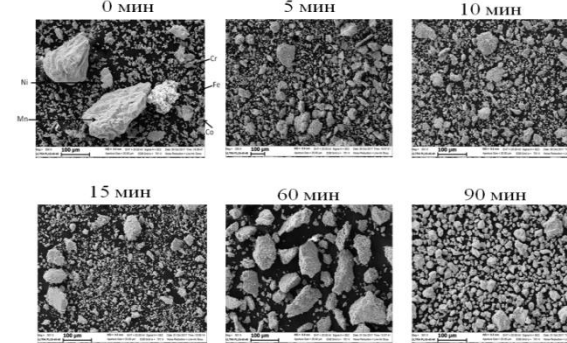
Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrX (X= Mn,Ti, Al) при нагреве

Задача. Исследование эволюции структуры и фазового состава сплавов FeNiCoCrX (X=Mn,Ti,Al) при нагреве методом высокотемпературной рентгенографии.
Объекты исследования. Высокоэнтропийные сплавы FeNiCoCrX (X=Mn,Ti,Al), полученных методом высокоэнергетической механической обработки.
Методика. Регистрация изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве методом высокотемпературной рентгенографии.

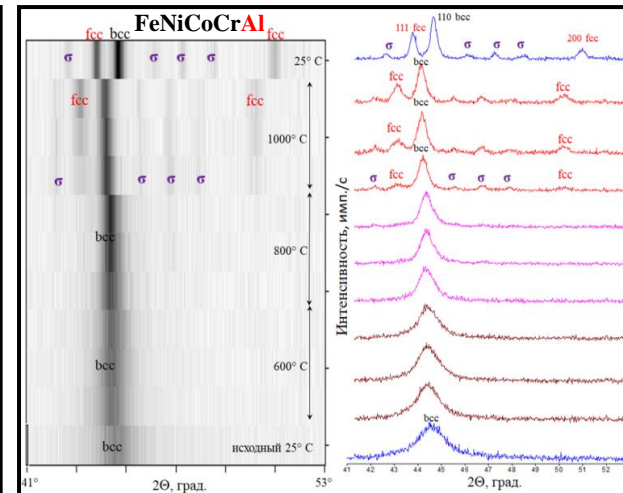
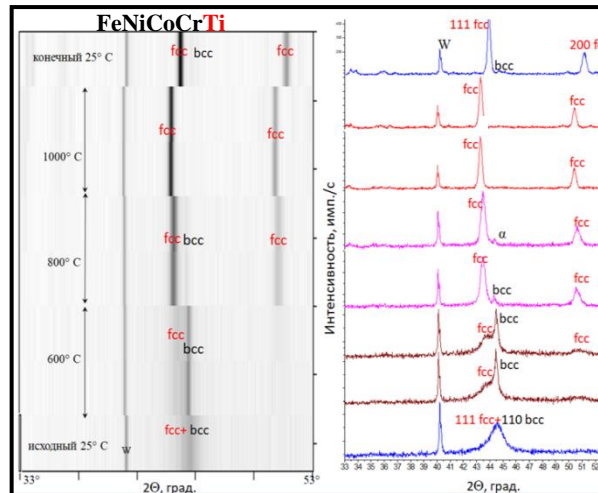
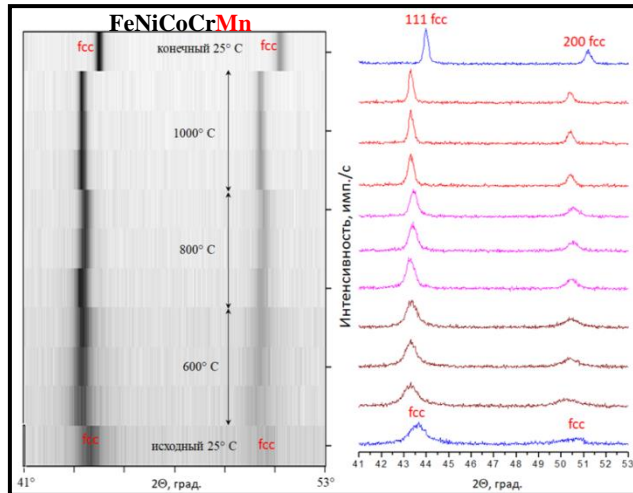
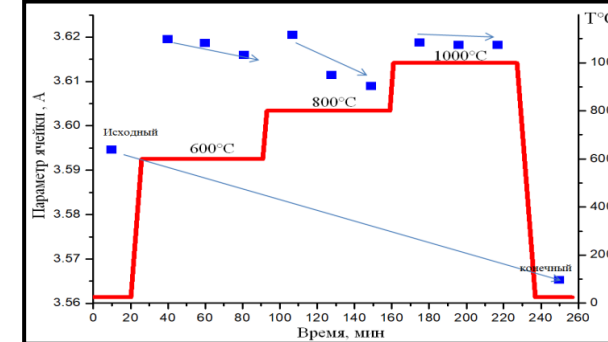
Дифрактограммы ВЭС FeNiCoCrMn от времени ВЭМО



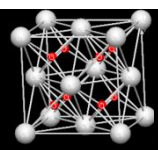
Морфология сплава Fe-Ni-Co-Cr-Mn при ВЭМО



Параметр ячейки FeNiCoCrMn при нагреве



- В результате ВЭМО смесей Fe-Ni-Co-Cr-X (X= Mn, Ti, Al) в эквиатомном соотношении получены высокоэнтропийные сплавы на основе твердых растворов замещения с fcc и bcc структурами. Сплавы характеризуются высокой дефектностью структуры и низкой степенью кристалличности.
- Стабильность структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrX (X= Mn, Ti, Al) определяется атомными радиусами элементов Mn, Ti, Al, вводимых в базовый сплав FeNiCoCr. При увеличении атомного радиуса элемента, стабильность при нагреве ВЭС с его добавкой, уменьшается.



Исследование теплового расширения нанокристаллических диборидов переходных металлов методом высокотемпературной рентгенографии

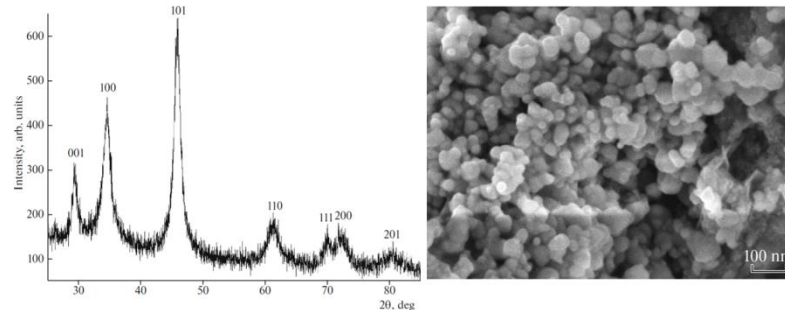
Задача. Определение КТР нанокристаллических соединений.

Объект исследования. Дибориды переходных металлов TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 и VB_2 .

Синтез. Наноразмерные порошки диборидов получены химическим синтезом в ионном расплаве хлористых солей металлов с борогидридами натрия.

Методика. Регистрация дифрактограмм при ступенчатом нагреве диборидов методом высокотемпературной рентгенографии.

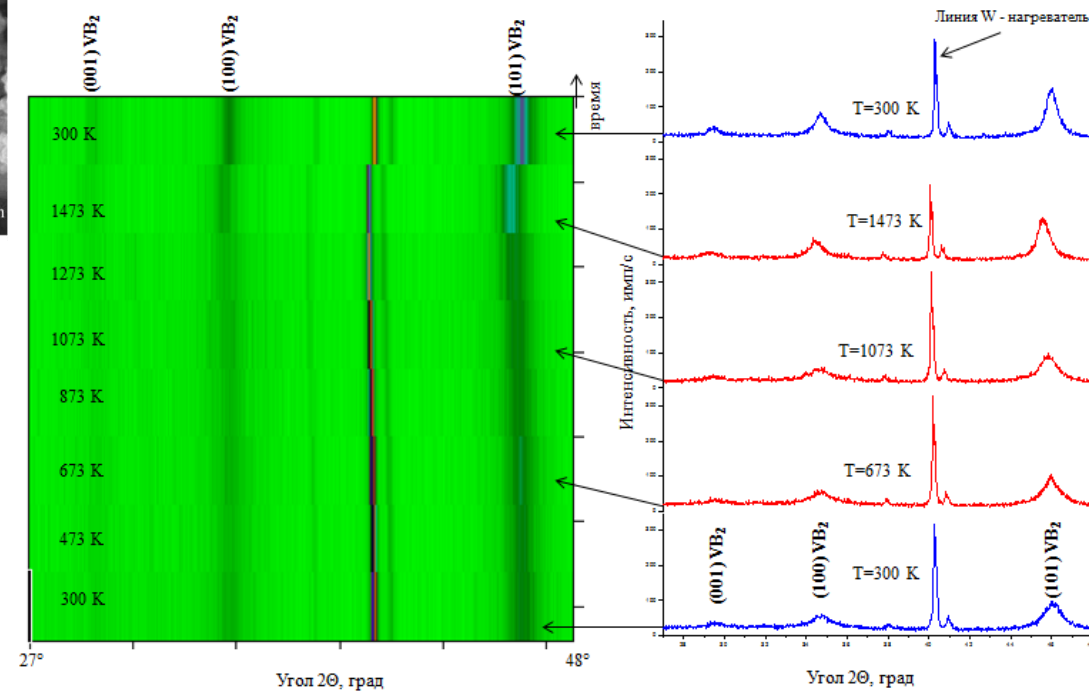
Дифрактограмма и морфология исходного VB_2



КТР ($\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$) диборидов металлов

Соединение		α^a	α^c	$\alpha_{ср}$	Интервал температур, К
TiB_2 ¹	Нано	3.58	9.92	5.69	300–1473
	Микро	6.79	8.38	7.32	
ZrB_2 ²	Нано	4.6	4.1	4.4	300–1473
	Микро	7.3	7.9	7.7	
HfB_2 ³	Нано	7.4	9.9	8.2	300–1100
	Микро	7.4	7.5	7.4	300–1473
VB_2 ⁴	Нано	7.7	8.8	8.1	300–1473
	Микро	7.5	8.1	7.7	

Эволюция дифрактограмм при нагреве VB_2

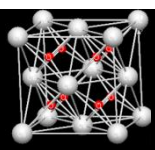


¹ D.Yu. Kovalev, N.Yu. Khomenko, S.P. Shilkin Thermal expansion studies of the nanocrystalline titanium diboride, *Ceramics International* 48 (2022) 872–878.

² D. Yu. Kovalev, S.V. Konovalikhin, G.V. Kalinnikov, et al. Thermal Expansion of Micro- and Nanocrystalline ZrB_2 Powders. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No.3, pp. 258–264.

³ D.Yu. Kovalev, S.P. Shilkin, S.V. Konovalikhin, et al. Thermal expansion of micro and nanocrystalline HfB_2 . *High Temperature*, 2019, Vol. 57, No. 1, pp. 32–36.

⁴ D.Yu. Kovalev, N.Yu. Khomenko, and S.P. Shilkin HTXRD Study of the Thermal Expansion and Stability of Nanocrystalline VB_2 . *Inorganic Materials*, 2019, Vol. 55, No. 11, pp. 25–31.

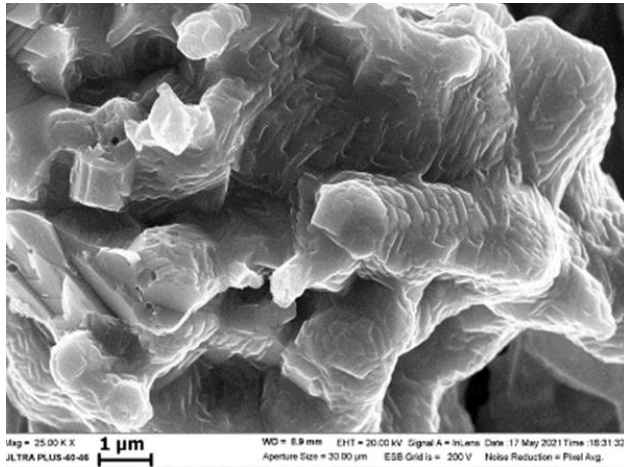


Синтез $Cu_{2-n}Se$ при СВС порошковой смеси элементов

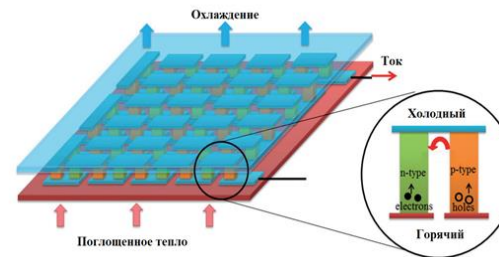
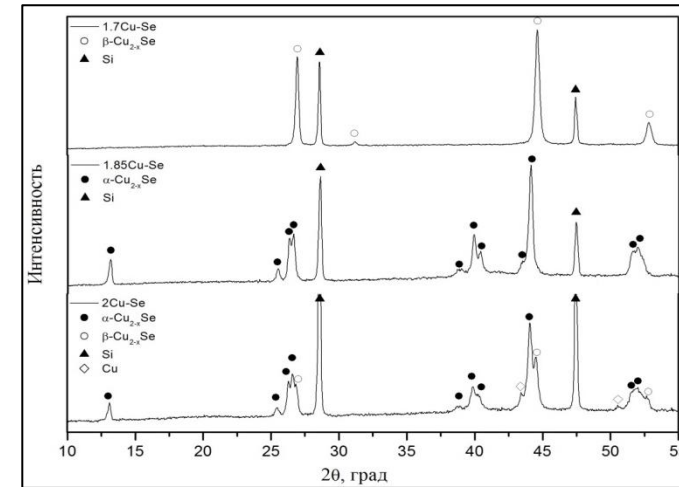
Задача. Разработка новых термоэлектрических гибридных материалов на основе Cu_2Se .

Синтез. Получение фазы $Cu_{2-n}Se$ в области гомогенности методом СВС из порошковой смеси элементов.

Морфология излома образца, полученного при горении смеси $2Cu-Se$



Дифрактограммы продукта горения смесей $(2-n)Cu+Se$



Синтез продукта методом СВС

Термоэлектрический материал на основе Cu_2Se

Схема типичного термоэлектрического модуля

Устройство прямого преобразования тепловой энергии в электрическую