На правах рукописи

Щербаков Андрей Владимирович

# МАКРОКИНЕТИКА ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМАХ Ті–С и Та–С В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

> АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> > Черноголовка - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель:	Телепа Владимир Тимофеевич доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИСМАН.
Официальные оппоненты:	Амосов Александр Петрович доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Самарский государственный технический университет, г. Самара.
	Уткин Александр Васильевич кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией детонации, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка.
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Защита диссертации состоится «<u>30</u>» <u>марта</u> 2022 г. в <u>10.00</u> на заседании диссертационного совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), г. Черноголовка по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте: http://www.ism.ac.ru/n\_struct/dsc/annonces/shcherbakov-a.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета к.т.н.

free

Петров Е.В.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность и обоснование темы исследований

Карбиды переходных металлов IV-V групп, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокими прочностными характеристиками, отвечают требованиям современных технологий И могут использоваться в аэрокосмической, ядерной. металлообрабатывающей технике, турбиностроении и в других высокотемпературных приложениях. Для получения тугоплавких материалов на основе карбидов используют методы порошковой металлургии: спекание, горячее прессование и электроспекание химически инертных компонентов, недостатками которых являются длительность процесса и большие энергетические затраты.

Актуальной задачей является разработка новых эффективных методов получения тугоплавких неорганических материалов. Перспективным методом получения таких материалов является электротепловой взрыв (ЭТВ) под давлением, в котором в одну стадию осуществляют экзотермический синтез и консолидацию целевого продукта. Первые работы по ЭТВ были посвящены исследованиям СВС-процессов (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) И задачам управления скоростью, температурой, полнотой превращения. Экспериментально изучены макрокинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия и особенности механизмов экзотермических реакций в ряде систем (Ti-C, Ti-B, Si-C, Ta-C, Al-Ni, Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-Al, Ti-Al-C, Ti-Si-C), а также синтезированы тугоплавкие соединения карбидов, боридов и др. Однако, задача получения плотных тугоплавких материалов методом ЭТВ до настоящего момента не рассматривалась.

Достоинством метода ЭТВ под давлением является управление тепловым режимом для полноты превращения реагентов и степенью консолидации продукта. Эффективность метода обусловлена исключением промежуточных стадий, связанных с печным синтезом тугоплавких соединений и длительным размолом для получения высокодисперсных порошков необходимых для спекания изделий, что приводит к высокой чистоте целевого продукта, высокой производительности и низким энергетическим затратам.

#### Цель и задачи работы

Целью работы являются теоретическое и экспериментальное исследования режимов и макрокинетических закономерностей электротеплового взрыва в системах титан–углерод и тантал–углерод в условиях квазиизостатического сжатия, а также синтез плотных тугоплавких керамических материалов из карбида титана (TiC) и карбида тантала (TaC).

Решались следующие задачи:

- 1. Разработка математической модели и теоретическое исследование режимов электротеплового взрыва в реакционной системе.
- Разработка экспериментальной методики электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающей измерение тепловых и электрических параметров.
- 3. Исследование влияния электрического напряжения и давления на параметры и режимы электротеплового взрыва реакционных смесей Ti+C и Ta+C.

3

- Исследование макрокинетики тепловыделения и установление особенностей механизмов экзотермического взаимодействия в системах Ti-C и Ta-C в условиях квазиизостатического сжатия.
- 5. Исследование формирования фазового состава микроструктуры продуктов И электротеплового взрыва реакционных смесей Ti+C И Ta+C В условиях квазиизостатического сжатия.
- 6. Синтез электротепловым взрывом под давлением плотных материалов из TiC и TaC. Научная новизна
- 1. Разработана математическая модель электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую среду. Определены тепловые режимы ЭТВ и условия воспламенения на оси и поверхности образца в зависимости от соотношения удельных электрических сопротивлений образца и окружающей среды.
- Предложены методики исследования макрокинетики электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую порошковую среду, в условиях квазиизостатического сжатия с измерением тепловых и электрических параметров.
- Установлено изменение электрического сопротивления образцов в ходе электротеплового взрыва смесей титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа. На стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление уменьшается на 90 %, а на стадии теплового взрыва – незначительно.
- 4. Установлено снижение температуры воспламенения смеси с увеличением прикладываемого электрического напряжения. Минимальные значения температуры воспламенения смесей титан-сажа и тантал-сажа составляют 540 К и 480 К, соответственно. При этом с увеличением давления температура воспламенения смеси в электропроводной среде увеличивается, а в диэлектрической среде – уменьшается.
- 5. Установлено, что в условиях ЭТВ взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших температур плавления реагентов. На стадии предвзрывного нагрева на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси тантал-сажа на частицах сажи формируется слой карбида тантала толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала.
- 6. Изучены макрокинетические характеристики тепловыделения при ЭТВ в системах титан-углерод и тантал-углерод. Показано, что максимальные значения скорости экзотермического нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа составляют 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения 274, 37 и 57 кВт/см<sup>3</sup>, соответственно.

# Практическая значимость

 Разработан одностадийный способ синтеза тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC. В депозитарии «ИСМАН» зарегистрировано Hoy-Xay № HX 2-2021 от 05.07.2021 «Одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC электротепловым взрывом в условиях квазиизостатического сжатия». 2. Изготовлены лабораторные образцы высокоплотных однофазных карбидов TiC и TaC с остаточной пористостью 1 % и 3 %, соответственно.

#### Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Математическая модель электротеплового взрыва реакционной системы В электропроводной И диэлектрической средах, результаты численных расчетов температурных и концентрационных профилей в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений исследуемого образца и окружающей среды.
- Экспериментальные методики электротеплового взрыва реакционного образца в электропроводной и диэлектрической порошковых средах в условиях квазиизостатического сжатия, включающие регистрацию тепловых и электрических параметров.
- Результаты экспериментального исследования параметров и режимов электротеплового взрыва смеси титана и сажи в электропроводной среде в зависимости от электрического напряжения и давления.
- Результаты экспериментального исследования параметров электротеплового взрыва реакционного образца в диэлектрической среде и макрокинетики экзотермического взаимодействия в системах Me-C (Me=Ti, Ta) в условиях квазиизостатического сжатия в зависимости от электрического напряжения.
- 5. Результаты изучения механизмов формирования фазового состава и микроструктуры продуктов электротеплового взрыва в системах Me–C (Me=Ti, Ta) в условиях квазиизостатического сжатия.
- 6. Научные основы синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC методом электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах под давлением.

# Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Щербакова А.В. «Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ті-С и Та-С в условиях квазиизостатического сжатия» соответствует паспорту научной специальности: 01.04.17 (1.3.17) – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гетерогенных конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материалообразующее применение процесса электротеплового взрыва под давлением, основанного на прямом электрическом нагреве реакционного образца, как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность.

- областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункт 1 (п. 1) «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;

пункт 4 (п. 4) «...энергетика химических реакций...»;

пункт 7 (п. 7) «...макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»;

пункт 8 (п. 8) «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

# Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Всероссийской конференции «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред», приуроченной к 90-летию со дня рождения ак. И.Ф. Образцова, 2010 г., Москва; VIII, IX Всероссийских с международным участием школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2010, 2011 г., Черноголовка; XI Международной научнопрактической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 2011 г., Санкт-Петербург; VIII Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», 2011 г., Москва; VI Ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва, 2013 г., Москва; II, III Всероссийских молодежных конференциях «Успехи химической физики», 2013, 2016 г., Черноголовка; Третьей конференции по фильтрационному горению, 2013 г., Черноголовка; VIII, IX Международных научнотехнических конференциях «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», 2013, 2014 г., Минск; XII Международном симпозиуме по CBC, 2013 г., США, Техас; Ежегодной научной конференции ИСМАН, 2014-2017 г., Черноголовка; 5-ом Международном научном семинаре «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», 2016 г., Москва; 59-ой научной конференции МФТИ с международным участием, 2016 Г., Москва; III Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», к 85-летию ак. А.Г. Мержанова, 2016 г., Черноголовка; Международной конференции «CBC-50», приуроченной к 50-летнему юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 2017, Черноголовка; XV Всероссийской с международным участием Школе-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 2017, Черноголовка.

#### Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 26 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, зарегистрировано 1 Hoy-Xay.

### Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов диссертационной работы подтверждается воспроизводимостью, качественным соответствием с теорией теплового взрыва, моделью «твердого пламени» и известными литературными данными, а также использованием современного научного оборудования и взаимодополняющих аттестованных методик:

рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus, микротвердомер ПМТ-3.

# Личный вклад автора

Автор провел анализ литературных данных, участвовал в постановке задачи по математическому моделированию ЭТВ. При непосредственном участии автора получены ЭTB экспериментальные зависимости параметров (времени предвзрывного нагрева, температуры воспламенения, максимальной температуры нагрева, электрических тока и сопротивления) порошковых смесей титана с сажей, титана с графитом и тантала с сажей от электрического напряжения и давления; определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в системах Ti-C, Ta-C в условиях квазиизостатического сжатия; установлены особенности механизмов экзотермического синтеза, формирования фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ, синтезированы плотные тугоплавкие керамические материалы из стехиометрических карбида титана и карбида тантала. Автор работы принимал непосредственное участие в обработке, анализе полученных результатов и представлении их в научных изданиях.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, общих выводов, списка использованных источников и приложения. Диссертация изложена на 163 страницах печатного текста, включает 78 рисунков, 3 таблицы и 87 формул. Список использованной литературы содержит 227 источников.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследований, научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы цель и задачи исследований, дана краткая аннотация содержанию работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор по электротепловому взрыву, включающий теоретические и экспериментальные исследования. Электротепловой взрыв (ЭТВ) – тепловой взрыв, происходящий при нагреве реакционноспособного образца прямым пропусканием электрического тока и регистрации оптическим методом температуры на его поверхности. Метод был разработан А.С. Штейнбергом и В.А. Князиком для изучения макрокинетики высокотемпературных экзотермических реакций в смесях порошков в рамках развития исследований по теории и практике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основным достоинством ЭТВ как метода исследования химической кинетики является возможность осуществления режима равномерного по объему образца протекания реакции при высоких темпах нагрева  $(10^2 \div 10^5 \text{ K/c})$ , в результате чего появляется возможность определения параметров взаимодействия по экспериментальным термограммам.

Для воспламенения образец должен обладать малым электрическим сопротивлением, чтобы обеспечить необходимую скорость нагрева. На практике используют порошковые смеси металлов и неметаллов, которые не всегда имеют малое электрическое сопротивление из-за низкой электропроводности компонентов и малой площади контактов между частицами. Для уменьшения электрического сопротивления и увеличения механической прочности, исследуемые образцы предварительно подвергали термовакуумной обработке. Это обеспечивало быстрый нагрев образца и предотвращало его разрушение в ходе ЭТВ.

На основе анализа литературы сделаны выводы о возможности использования электротеплового взрыва для исследования макрокинетики экзотермического взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах и синтеза тугоплавких соединений таких как, карбид титана и карбид тантала, которые обладают высокими значениями температуры плавления и твердости, а также являются перспективными материалами для создания изделий с высоким ресурсом работы в условиях эрозионного и коррозионного износа.

Во второй главе представлены математическая модель и результаты математического моделирования электротеплового взрыва реакционной системы в электропроводной и диэлектрической средах. Целью теоретического исследования является анализ формирования пространственно-временных температурных и концентрационных профилей, а также режимов ЭТВ в зависимости от безразмерной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений реакционного образца и окружающей среды.

На рис. 1 представлена одномерная модель ЭТВ. Бесконечный цилиндрический образец радиуса  $r_1$  окружен кольцевым слоем инертной среды с внешним радиусом  $r_2$ . Исходный образец и окружающая среда находятся в цилиндрической оболочке с внешним радиусом  $r_3$ . Между образцом, средой и внешней оболочкой имеется тепловой контакт (среды термически сопряжены).



Рисунок 1 – Одномерная модель ЭТВ (схематическое изображение реактора): 1 – реакционная среда ( $0 < r < r_1$ ); 2 – инертная среда ( $r_1 < r < r_2$ ); 3 – внешняя оболочка ( $r_2 < r < r_3$ ).

Математическая модель ЭТВ включает систему уравнений теплопроводности для реакционной электропроводной среды (1), окружающей инертной электропроводной среды (2) и внешней диэлектрической оболочки (3) при граничных условиях четвертого рода в цилиндрической системе координат и уравнение химической кинетики для реакции первого порядка (4):

$$c_1 \rho_1(\frac{\partial T_1}{\partial t}) = \lambda_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T_1}{\partial r}) + Q \frac{\partial \eta}{\partial t} + q_1 \quad (0 < r < r_1)$$
(1)

$$c_2 \rho_2(\frac{\partial T_2}{\partial t}) = \lambda_2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T_2}{\partial r}) + q_2 \qquad (r_1 < r < r_2) \qquad (2)$$

$$c_3 \rho_3(\frac{\partial T_3}{\partial t}) = \lambda_3 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T_3}{\partial r}) \qquad (r_2 < r < r_3) \qquad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 (1 - \eta) \exp(-\frac{E}{RT_1})$$
(4)

где  $T_i$ ,  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\lambda_i$  – температура, теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности (*i*=1 – реакционная среда, *i*=2 – инертная среда, *i*=3 – внешняя оболочка); *r* – радиальная координата; *t* – время;  $\eta$  – глубина превращения; Q – тепловой эффект реакции;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная;  $q_1$ ,  $q_2$  – объемные электрические мощности в образце и в окружающей среде, связанные между собой соотношением  $q_2 = mq_1$  (*m* – отношение удельных электросопротивлений реакционной и инертной сред). Модель не учитывает давление и зависимость электрического сопротивления среды от состава и температуры, поэтому мощности электрических источников в реакционной и инертной средах принимались постоянными.

Начальные условия заключаются в равенстве температур всех сред и нулевой глубиной превращения в начальный момент времени:

$$t = 0: T_1 = T_2 = T_3 = T_0, \ \eta = 0 \tag{5}$$

Граничные условия заключаются в равенстве температур и тепловых потоков на границах сред. С внешней оболочки осуществляется теплоотдача в атмосферу по закону Ньютона:

• ---

$$r = 0: \quad \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \tag{6}$$

$$r = r_1: \quad T_1 = T_2, \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}$$
 (7)

$$r = r_2$$
:  $T_2 = T_3$ ,  $\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r}$  (8)

$$r = r_3: \quad \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\alpha \left(T_3 - T_0\right) \tag{9}$$

где *а* – коэффициент теплоотдачи, *T*<sub>0</sub> – начальная температура. При решении системы уравнений (1-9) производили переход к безразмерным переменным и параметрам.

На рис. 2 показан переход от спокойного протекания реакции к тепловому взрыву при изменении электрической мощности *q* по зависимостям температуры и глубины превращения на оси образца от времени в безразмерных координатах. На начальной стадии идет инертный нагрев и глубина превращения близка к нулю. С увеличением температуры включается химический источник тепла, и глубина превращения начинает расти тем быстрее, чем больше *q*. В подкритическом режиме (кривые 4) превращение идет медленно, а температура близка к температуре стационарного инертного нагрева. При увеличении электрической мощности возникает тепловой взрыв (кривые 1-3) и на температурных кривых появляется максимум, связанный с разогревом относительно профиля температур инертного нагрева.



Рисунок 2 – Расчетные временные зависимости безразмерной температуры (а) и глубины превращения (б) на оси образца при различных значениях безразмерной электрической мощности q: 1) 2,4; 2) 2,35; 3) 2,3; 4) 2,0. *m*=2, *Bi*=0,2.

На рис. 3 представлены профили температуры (а, в) и глубины превращения (б, г) в образце и инертной среде в различные моменты времени для различных значений безразмерной электрической мощности q и соотношения удельных электросопротивлений реакционной и инертной сред m ( $\xi$ =0 – координата оси образца;  $\xi$ =1 – координата границы между реакционной и инертной средами;  $\xi$ =3 – координата границы между инертной средой и оболочкой;  $\xi$ =4 – координата границы между оболочкой и атмосферой).



Рисунок 3 – Расчетные профили безразмерной температуры (а, в) и глубины превращения (б, г) в различные моменты времени при *q*=2, *m*=2 (а, б) и *q*=10, *m*=10 (в, г). *Bi*=0,05.

В первом случае при q=2 и m=2 максимумы температуры (рис. 3a) и глубины превращения (рис. 3б) возникают на оси образца и соответствуют режиму воспламенения на

оси. Во втором случае при q=10 и m=10 максимумы температуры (рис. 3в) и глубины превращения (рис. 3г) возникают на поверхности образца и соответствуют режиму зажигания на поверхности. При этом образуется фронт глубины превращения, который движется от поверхности к оси.

Если электропроводность реакционной смеси больше или равна электропроводности инертной среды ( $m \le 1$ ), то при тепловом взрыве всегда реализуется режим воспламенения на оси. Сюда относится и случай, когда реакционный образец окружен диэлектрической средой ( $m \sim 0$ ). Если электропроводность реакционной смеси меньше электропроводности инертной среды (m > 1), то с увеличением q, зона реакции смещается от оси к поверхности образца и происходит переход от режима воспламенения к режиму зажигания.

**В третьей главе** представлена экспериментальная методика ЭТВ в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающая регистрацию тепловых и электрических параметров. Сжатие использовали для уменьшения электрического сопротивления смеси и консолидации продукта реакции, а ЭТВ проводили двумя способами.

На рис. 4 показана первая схема проведения ЭТВ реакционного образца в электропроводной порошковой среде. Исследуемый образец помещали в реакционную прессформу с диэлектрической футеровкой, к пуансону и основанию которой гальванически подключен трансформатор электрического тока и система регистрации тепловых и электрических параметров процесса. При включении источника электрического напряжения промышленной частоты образец и окружающая его электропроводная среда нагревались джоулевым теплом под давлением. Внешняя нагрузка и действующее значение электрического постоянными. Термоэлектрическим напряжения поддерживались методом измеряли температуры в центре образца, на боковой поверхности образца и в электропроводной среде. Первый способ позволяет проводить тепловой взрыв неэлектропроводных смесей, определить параметры ЭТВ и режимы экзотермического взаимодействия образца.



Рисунок 4 – Схема проведения ЭТВ образца в электропроводной порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия: 1) пуансон; 2) диэлектрическая футеровка; 3) корпус пресс-формы; 4) электропроводная порошковая среда; 5) реакционный образец; 6) основание пресс-формы; 7) термопары BP-5/20.

На рис. 5 показана вторая схема проведения ЭТВ реакционного образца в диэлектрической порошковой среде. Электрический ток полностью протекал через образец и

всегда реализовывался режим воспламенения на оси. При нагреве регистрировали температуру в центре образца и электрические параметры процесса: ток и напряжение, по которым вычисляли электрическое сопротивление образца. Второй способ позволяет определить параметры ЭТВ, провести экспериментальную диагностику путем сопоставления тепловых и электрических параметров и определить параметры взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси.



Рисунок 5 – Схема проведения ЭТВ образца в диэлектрической порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия: 1) пуансон; 2) диэлектрическая футеровка; 3) корпус пресс-формы; 4) электропроводная порошковая среда; 5) реакционный образец; 6) основание пресс-формы; 7) термопара BP-5/20; 8) диэлектрическая порошковая среда.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе титан-углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида титана.

На рис. 6 представлены термограммы ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной среде из порошка карбида титана. На начальной стадии нагрева температура образца увеличивается с меньшей скоростью, чем температура электропроводной среды. Это связано с неравномерным распределением плотности электрического тока, обусловленного различием электропроводностей смеси титана и сажи и порошка карбида титана. При дальнейшем нагреве температура образца начинает увеличиваться с большей скоростью, чем температура электропроводной среды, что связано с выделением тепла при химической реакции титана с углеродом.



Рисунок 6 – Термограммы ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана, полученные при *P*=24 МПа и *U*: а) 4; б) 6; в) 9 В, где 1 – температура в центре образца, 2 – на боковой поверхности образца, 3 – в электропроводной среде.

При U=4 В образец нагревается в подкритическом режиме (рис. 6а). При U=6 В в момент срыва теплового равновесия температура в центре образца больше, чем на его поверхности и реализуется режим воспламенения на оси (рис. 6б), а при U=9 В – температура в центре образца меньше и реализуется режим зажигания на поверхности (рис. 6в). При увеличении электрического напряжения происходит уменьшение времени предвзрывного нагрева и переход от воспламенения к зажиганию. Полученные экспериментально режимы качественно согласуются с математической моделью ЭТВ реакционной системы в электропроводной среде, представленной в «Главе 2».

На рис. 7 представлены дифрактограмма, микро- и макроструктура продукта ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной среде из порошка карбида титана. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида титана (рис. 7а). Максимальная плотность синтезированного карбида титана составляет  $\rho$ =4,0 г/см<sup>3</sup> (80 % от теоретической), а микроструктура содержит зерна со средним размером 20 мкм (рис. 7б). Получению более плотного образца препятствует образование спеченного каркаса из карбида титана, который использовали в качестве электропроводящей среды (рис. 7в).



Рисунок 7 – Дифрактограмма (а), микро- (б) и макроструктура (в) продукта ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана при *P*=48 МПа и *U*=10 В.

На рис. 8 представлены зависимости изменения тепловых и электрических параметров ЭТВ смеси титана и сажи при прямом нагреве. На кривых имеются характерные изломы, соответствующие моментам воспламенения, которые разделяют стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва (отмечены пунктирными линиями). Минимальная температура воспламенения равна 540 К и обусловлена интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления (рис. 8а).



Рисунок 8 – Зависимости изменения температуры (а), электрического тока (б) и относительного сопротивления (в) в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при P=48 МПа и U: 1) 3; 2) 5; 3) 7; 4) 9; 5) 11 В.

Электрическое сопротивление образца к моменту воспламенения уменьшается на 90 % и становится близким к сопротивлению конечного продукта, что указывает на сформировавшуюся поверхность контакта и однородный нагрев (рис. 8в). На стадии теплового взрыва увеличение температуры и электрического тока происходит одновременно за время 20÷60 мс (рис. 8б). Поскольку температура отражает состояние образца в локальной области, а электрический ток отражает состояние всего образца, то одновременное их изменение указывает на протекание реакции во всем объеме исследуемого образца.

Результаты экспериментов показали, что с уменьшением *U* время предвзрывного нагрева и температура воспламенения увеличиваются, а максимальная температура уменьшается. Изменение параметров ЭТВ связано с взаимодействием реагентов на стадии предвзрывного нагрева. Образование продукта уменьшает запас химической энергии и увеличивает теплопроводность образца.

На рис. 9 представлены дифрактограмма и микроструктура продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 5 секунд джоулева нагрева до температуры 450 К. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы Ті и ТіС<sub>х</sub> (рис. 9а). В ходе нагрева под действием внешней нагрузки происходит вдавливание сажи в титановые частицы (рис. 9б), что приводит к уменьшению электрического сопротивления образца, а в местах контакта образуются наночастицы нестехиометрического карбида титана размером около 10 нм (рис. 9в).







Рисунок 10 – Дифрактограмма (а) и микроструктура (б, в) продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после *t*=25 с джоулева нагрева при *P*=48 МПа и *U*=3 В.

На рис. 10 представлены дифрактограмма и микроструктура продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 25 секунд джоулева нагрева до температуры 1400 К. По данным

рентгенофазового анализа продукт содержит фазы Ti и TiC<sub>x</sub> (рис. 10а). На поверхности частиц титана сформировался слой нестехиометрического карбида титана толщиной около 1 мкм (рис. 10б), в котором присутствуют микропоры (рис. 10в). Образование микропор обусловлено различием плотностей титана (4,54 г/см<sup>3</sup>) и карбида титана (4,95 г/см<sup>3</sup>). Взаимодействие происходит при температуре существенно меньшей, чем температура плавления титана, что указывает на твердофазный механизм, а микропоры создают условия для транспорта атомов углерода в слое продукта.

На рис. 11 представлены дифрактограмма и микроструктура продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 50 секунд джоулева нагрева до температуры 2000 К. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы TiC<sub>x</sub> и C (рис. 11а). При более продолжительном нагреве происходит плавление и растекание титана по сформировавшемуся слою с образованием макропор, а сажа переходит в аллотропную модификацию углерода – графит (рис. 116, в).



Рисунок 11 – Дифрактограмма (а) и микроструктура (б, в) продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после *t*=50 с джоулева нагрева при *P*=48 МПа и *U*=3 В.

На рис. 12 представлены зависимости скоростей изменения электрического тока, температуры и объемной мощности тепловыделения в ходе прямого нагрева смеси титана и сажи. На зависимостях dI/dt от времени в подкритическом режиме присутствует один максимум (кривая 1), а при тепловом взрыве два (кривые 2-5). Первый соответствует стадии предзрывного нагрева и связан с увеличением площади контактов между частицами смеси. Второй – стадии теплового взрыва и превращением реагентов в продукт реакции. Точка минимума (отмечено пунктирными линиями) разделяет стадии и соответствует моменту воспламенения (рис. 12а).



Рисунок 12 – Зависимости скоростей изменения электрического тока (а), температуры (б) и объемной мощности тепловыделения (в) в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при *P*=48 МПа и *U*: 1) 3; 2) 5; 3) 7; 4) 9; 5) 11 В.

При воспламенении происходит увеличение скорости экзотермического нагрева и объемной мощности тепловыделения до максимальных значений, связанное с тепловым ускорением реакции, а затем уменьшение, связанное с выгоранием реагентов. С увеличением электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева увеличивается от 70 до 110 кK/с (рис. 126). При P=48 МПа и U=5, 7, 9 и 11 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения при высокотемпературном взаимодействии титана и сажи равны 178, 189, 212 и 274 кВт/см<sup>3</sup> (рис. 12в).

На рис. 13 представлены дифрактограмма и микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси титана и сажи в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида титана (рис. 13а). Одновременное воздействие высокой температуры и давления приводит к интенсивной консолидации продукта экзотермического синтеза. При этом формируются сплошные зерна размером 20÷50 мкм (рис. 13б), имеющие между собой плотный контакт (рис. 13в). Максимальная плотность синтезированного карбида титана составляет  $\rho$ =4,9 г/см<sup>3</sup> (99 % от теоретической), а микротвердость по Виккерсу – HV=28±3 ГПа.



Рисунок 13 – Дифрактограмма (а) и микроструктура (б, в) плотного продукта ЭТВ смеси титан-сажа в диэлектрической среде при *P*=96 МПа и *U*=11 В.

На рис. 14 представлены зависимости изменения тепловых и электрических параметров ЭТВ смеси титана и графита при прямом нагреве. На кривых отсутствуют характерные изломы. Длительность стадии теплового взрыва составляет 100÷300 мс (рис. 14а).



и относительного сопротивления (в) в ходе ЭТВ смеси титан-графит при *P*=48 МПа и *U*: 1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 10 В.

На рис. 15 представлены зависимости скоростей изменения электрического тока, температуры и объемной мощности тепловыделения в ходе прямого нагрева смеси титана и

графита. На зависимостях dI/dt от времени, полученных в подкритическом режиме и при тепловом взрыве, присутствует только один максимум, соответствующий стадии предвзрывного нагрева (рис. 15а). Отсутствие второго максимума связано с медленным превращением реагентов.



Рисунок 15 – Зависимости скоростей изменения электрического тока (а), температуры (б) и объемной мощности тепловыделения (в) в ходе ЭТВ смеси титан-графит при *P*=48 МПа и *U*: 1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 10 В.

На стадии теплового взрыва смеси титана и графита увеличение скорости экзотермического нагрева и объемной мощности тепловыделения происходит от температуры плавления титана до максимальной температуры ЭТВ. С увеличением электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева увеличивается от 3 до 13 кК/с (рис. 15б). При *P*=48 МПа и *U*=6, 9 и 10 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения при высокотемпературном взаимодействии титана и графита равны 9, 27 и 37 кВт/см<sup>3</sup> (рис. 15в).

На рис. 16 представлены дифрактограмма и микроструктура продукта ЭТВ смеси титана и графита в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы TiC<sub>x</sub> и C (рис. 16а). Микроструктура содержит зерна нестехиометрического карбида титана размером 10 мкм и частицы графита размером до 100 мкм (рис. 16б, в). При взаимодействии происходило растворение частиц графита в жидком титане, а зерна нестехиометрического карбида титана формировались при кристаллизации насыщенного расплава.



Рисунок 16 – Дифрактограмма (а) и микроструктура (б, в) продукта ЭТВ смеси титан-графит в диэлектрической среде при *P*=48 МПа и *U*=10 В.

**В пятой главе** представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе тантал—углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида тантала.

На рис. 17 представлены зависимости изменения тепловых и электрических параметров ЭТВ смеси тантала и сажи при прямом нагреве. На кривых имеются характерные изломы, соответствующие моментам воспламенения. Минимальная температура воспламенения равна 480 К, а максимальная температура ограничена температурой плавления оксида тантала 2000 К (рис. 17а). На стадии теплового взрыва увеличение температуры и электрического тока происходит одновременно за время 80÷120 мс (рис. 17б).



Рисунок 17 – Зависимости изменения температуры (а), электрического тока (б) и относительного сопротивления (в) в ходе ЭТВ смеси тантал-сажа при *P*=96 МПа и *U*: 1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 9; 5) 11 В.

На рис. 18 представлена микроструктура продукта взаимодействия в смеси тантала и сажи после 75 секунд джоулева нагрева до температуры 1050 К. Видны частицы тантала, на поверхности которых по данным энергодисперсионного анализа присутствуют нестехиометрический карбид тантала и оксид тантала (рис. 18а, б). На поверхности частиц сажи, не имеющих прямого контакта с частицами тантала, формируется слой нестехиометрического карбида тантала толщиной около 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала на углерод (рис. 18в). Т.к. температура нагрева была меньше температуры плавления реагентов, то взаимодействие проходило по твердофазному механизму.



Рисунок 18 – Микроструктура продукта взаимодействия в смеси тантал-сажа после *t*=75 с джоулева нагрева при *P*=96 МПа и *U*=3 В.

На рис. 19 представлены зависимости скоростей изменения электрического тока, температуры и объемной мощности тепловыделения в ходе прямого нагрева смеси тантала и сажи. На зависимостях dI/dt от времени в подкритическом режиме присутствует один максимум (кривая 1), а при тепловом взрыве два (кривые 2-5). Точка минимума (отмечено пунктирными линиями) соответствует моменту воспламенения (рис. 19а).



и объемной мощности тепловыделения (в) в ходе ЭТВ смеси тантал-сажа при *P*=96 МПа и *U*: 1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 9; 5) 11 В.

При воспламенении происходит увеличение скорости нагрева и объемной мощности тепловыделения до максимальных значений, связанное с тепловым ускорением реакции, а затем уменьшение, связанное с выгоранием реагентов. С увеличением электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева уменьшается от 25 до 19 кК/с (рис. 196). При *P*=96 МПа и *U*=4, 6 и 9 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения при высокотемпературном взаимодействии тантала и сажи равны 57, 42 и 39 кВт/см<sup>3</sup> (рис. 19в).

На рис. 20 представлена микроструктура продукта ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде. Микроструктура содержит частицы карбида тантала с размерами 10 и 0,5 мкм (рис. 20а, б). Частицы размером 10 мкм представляют собой полые сферы, состоящие из плотно прилегающих зерен, на границах которых по данным энергодисперсионного анализа присутствует оксид тантала (рис. 20в).



Рисунок 20 – Микроструктура продукта ЭТВ смеси тантал-сажа в диэлектрической среде при *P*=96 МПа и *U*=9 В.



Рисунок 21 – Дифрактограмма (а) и микроструктура (б, в) плотного продукта ЭТВ смеси тантал-сажа в диэлектрической среде при *P*=96 МПа и *U*=11 В.

На рис. 21 представлены дифрактограмма и микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида тантала (рис. 21а). Микроструктура содержит сплошные зерна карбида тантала размером 20÷50 мкм, имеющие между собой плотный контакт (рис. 21б, в). Максимальная плотность синтезированного карбида тантала составляет  $\rho$ =14,0 г/см<sup>3</sup> (97 % от теоретической), а микротвердость по Виккерсу – HV=16±2 ГПа.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

- Разработана одномерная математическая модель электротеплового взрыва цилиндрического реакционного образца в электропроводной и диэлектрической средах. Рассчитаны температурные и концентрационные профили в образце и окружающей инертной среде в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений образца и окружающей среды. Показано, что протекание ЭТВ образца в электропроводной среде возможно в режимах воспламенения на оси и зажигания на поверхности, а протекание ЭТВ образца в диэлектрической среде происходит только в режиме воспламенения на оси.
- 2. Разработаны экспериментальные методики ЭТВ образца реакционного В электропроводной диэлектрической порошковых И средах В условиях квазиизостатического сжатия. Изучено влияние электрического напряжения и давления на параметры и режимы ЭТВ смеси титан-сажа, окруженной порошком карбида титана. Показано, что при давлении 24 МПа в зависимости от приложенного электрического напряжения реализуются три режима экзотермического взаимодействия: при 4 В подкритический, при 5 и 6 В – воспламенение на оси, при 9 В – зажигание на поверхности образца. Соответствующие тепловые режимы получены при численных расчетах на основе математической модели ЭТВ, что указывает на качественное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что с увеличением давления температура воспламенения увеличивается, а максимальная температура ЭТВ уменьшается.
- 3. Экспериментально изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ в системах титан-углерод и тантал-углерод в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. Установлено, что низкие температуры воспламенения связаны с интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления. Показано, что с уменьшением электрического напряжения время предвзрывного нагрева и температура воспламенения увеличиваются, а максимальная температура ЭТВ уменьшается. Установлено, что изменение параметров ЭТВ связано с образованием продукта на стадии предвзрывного нагрева, который меняет тепло- и электрофизические характеристики реакционной смеси.
- 4. Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов изучен механизм формирования продуктов взаимодействия в смесях титан-сажа и тантал-сажа на стадии предвзрывного нагрева ЭТВ. Показано, что в смеси титан-сажа на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси тантал-сажа на частицах

сажи формируется слой карбида тантала толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала. Установлено, что взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших, чем температуры плавления реагентов и указывает на твердофазный механизм.

- 5. На основе сопоставительного анализа тепловых и электрических параметров проведена экспериментальная диагностика режимов протекания ЭТВ. Показано, что на стадии теплового взрыва время увеличения от температуры воспламенения до максимальной температуры ЭТВ совпадает со временем увеличения электрического тока. Одновременное изменение температуры и электрического тока указывает на протекание реакции во всем объеме исследуемого образца.
- 6. Экспериментально изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системах титан-углерод и тантал-углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что максимальные значения скорости нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа равны 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения 274, 37 и 57 кВт/см<sup>3</sup>.
- 7. Экспериментально изучена возможность синтеза плотных материалов в системах титан-углерод и тантал-углерод методом ЭТВ под давлением в электропроводной и диэлектрической средах. Показано, что оптимальным способом является прямой нагрев исходного образца электрическим током. Получены образцы стехиометрических карбида титана и карбида тантала с минимальными остаточными пористостями 1 % и 3 %. Микротвердости плотных карбидов составили 28±3 ГПа и 16±2 ГПа, соответственно для карбида титана и карбида тантала. Установлено, что ЭТВ под давлением является эффективным одностадийным способом синтеза плотных тугоплавких керамических материалов.

# СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

- Bostandzhiyan, S.A. Electrothermal explosion in cylindrical Ti-C charges covered with the TiC shell: A mathematical model / S.A. Bostandzhiyan, I.S. Gordopolova, A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2012. Vol. 21. No. 3. P. 183-188. DOI:10.3103/S1061386212030077;
- Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion in Ti-C mixtures under pressure / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 122-124. DOI:10.3103/S1061386214020101;
- Shcherbakov, V.A. Fused TiC by electrothermal explosion under pressure / V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – Vol. 24. – No. 4. – P. 251-252. DOI:10.3103/S1061386215040111;

- Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion under pressure: Ti-C blends in porous electroconducting envelope / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2016. Vol. 25. No. 1. P. 39-42. DOI:10.3103/S1061386216010118;
- Bostandzhiyan, S.A. Mathematical modeling of electrothermal explosion in gasless systems placed in a hollow dielectric cylinder / S.A. Bostandzhiyan, A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2016. Vol. 25. No. 2. P. 75-79. DOI:10.3103/S1061386216020035;
- Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium-soot mixture under quasistatic compression. I. Thermal and electric parameters / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2019. Vol. 55. No. 1. P. 74-81. DOI:10.1134/S0010508219010088;

Щербаков, В.А. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Часть 1. Тепловые и электрические параметры / В.А. Щербаков, **А.В. Щербаков**, С.А. Бостанджиян // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 83-91. DOI:10.15372/FGV20190108;

- Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium-soot mixture under quasistatic 7. compression. II. Kinetics and mechanism of interaction in a titanium-soot mixture / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. - 2019. - Vol. 55. - No. 1. - P. 82-88. DOI:10.1134/S001050821901009X; Щербаков, B.A. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа В условиях квазиизостатического сжатия. Часть 2. Кинетика и механизм взаимодействия в смеси титан-сажа / В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, С.А. Бостанджиян // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 92-99. DOI:10.15372/FGV20190109;
- Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium-soot mixture under quasistatic compression. III. The effect of quasistatic compression pressure / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2019. Vol. 55. No. 6. P. 692-969. DOI:10.1134/S0010508219060091;

Щербаков, В.А. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. III. Влияние давления квазиизостатического сжатия / В.А. Щербаков, **А.В. Щербаков** // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 65-69. DOI:10.15372/FGV20190609;

 Shcherbakov, A.V. TaC by electrothermal explosion under pressure / A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – No. 2. – P. 122-123. DOI:10.3103/S1061386220020119.

# Hoy-xay:

1. Щербаков В.А., Телепа В.Т., **Щербаков А.В.** Одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из ТіС и ТаС электротепловым взрывом в условиях квазиизостатического сжатия / Hoy-Xay № HX 2-2021 от 05.07.2021, зарегистрировано в депозитарии «ИСМАН».