



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ BOOK OF ABSTRACTS

**III Международная конференция
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ:
ОТ ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА
К СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКЕ**

**К 85-летию со дня рождения
академика А.Г. Мержанова**

**III International Conference on
NONISOTHERMAL PHENOMENA AND PROCESSES:
FROM THERMAL EXPLOSION THEORY TO STRUCTURAL
MACROKINETICS**

Devoted to the 85th Anniversary of Academician A.G. Merzhanov

**28–30 ноября 2016 года
Черноголовка**

INTERNATIONAL ORGANIZING COMMITTEE

CO-CHAIRS

M.I.Alymov (Russia)
I.P.Borovinskaya (Russia)

INTERNATIONAL ADVISORY BOARD

S.M. Aldoshin (Russia)	E.N. Kablov (Russia)	A.S. Mukasyan (USA)
A.P. Amosov (Russia)	S.L. Kharatyan (Armenia)	B.F. Myasoedov (Russia)
V.V. Azatyan (Russia)	B.B. Khina (Belarus)	J.-C. Niepce (France)
T. Babul (Poland)	G.I. Ksandopulo	O. Odawara (Japan)
A.A. Berlin (Russia)	(Kazakhstan)	G. Oniashvili (Georgia)
F. Bernard (France)	L.I. Leont'ev (Russia)	V.Ya. Shevchenko (Russia)
V.V. Boldyrev (Russia)	E.A. Levashov (Russia)	A.S. Shteinberg (USA)
V.A. Borodulya (Belarus)	J. Li (China)	N.N. Smirnov (Russia)
A.L. Buchachenko	J. Lis (Poland)	K.A. Solntsev (Russia)
(Russia)	L.T. De Luca (Italy)	G.F. Tavadze (Georgia)
V.M. Buznik (Russia)	N.Z. Lyakhov (Russia)	A.Yu. Tsivadze (Russia)
G. Cao (Italy)	Yu.M. Maksimov (Russia)	Yu.V. Tsvetkov (Russia)
O.N. Chupakhin (Russia)	Z.A. Mansurov	P. Vincenzini (Italy)
V.E. Fortov (Russia)	(Kazakhstan)	G.G. Xanthopoulou
Z.Y. Fu (China)	K. Martirosyan (USA)	(Greece)
E. Gutmanas (Israel)	Yu.M. Mikhailov (Russia)	O. Yücel (Turkey)
A. Hayhurst (UK)	I.I. Moiseev (Russia)	V.E. Zarko (Russia)

LOCAL ORGANIZING COMMITTEE

CHAIRMAN

A.E. Sytshev (ISMAN, Russia)

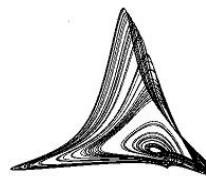
V.N. Sanin (ISMAN)	Yu.A. Sapronov (ISMAN)	M.A. Nasonova (ISMAN)
O.O. Likhanova (ISMAN)	O.K. Kamynina (ISMAN)	O.V. Amelina (ISMAN)

PROGRAM COMMITTEE

CHAIRMAN

A.S. Rogachev (Russia)

S.M. Frolov (Russia)	A.S. Mukasyan (USA)	A.V. Enman (Russia)
E.A. Levashov (Russia)	Yu.B. Scheck (Russia)	



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

**Conference Partner: Fund for Infrastructure and Educational Programs
Sponsored by NPO Metall, INTEL Ltd.**

**III International Conference on
*Nonisothermal Phenomena and Processes:
From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics*
Devoted to the 85th Anniversary of Academician A.G. Merzhanov**

**November 28–30, 2016
Chernogolovka, Moscow Region, Russia**

BOOK OF ABSTRACTS

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**III Международная конференция
*Неизотермические явления и процессы:
от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике*
К 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова**

**28–30 ноября 2016 года
Черноголовка, Россия**

УДК 534.222.2
536.46
9544.45
Т 29

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

В оформлении обложки использован рисунок художника
Владимира Молчанова

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
Т 29 III Международная конференция «Неизотермические явления и
процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике»
К 85-летию академика А.Г. Мержанова — Черноголовка,
ИСМАН — 2016 г.— 232 с.

ISBN 978-5-9903212-3-6

Подписано в печать 14.11.2016. Формат 60х90/8. усл. печ. л. 26,796.
Тираж 120 экз. Заказ № 111

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

ISBN 978-5-9903212-3-6

© ИСМАН, 2016

Contents

Powder metallurgy methods for production of advanced materials <i>M. I. Alymov</i>	1
Characteristics of shock-compressed gas in explosion welding <i>M.I. Alymov, I.S. Gordoplova, A.A. Deribas</i>	3
Similarities of transition zones formed in detonation welding and detonation spraying <i>T. Babul, J. Jeleńkowski</i>	5
Synthesis of supported catalysts for deep oxidation of CO and hydrocarbons by low-temperature combustion <i>V.N. Borsch, I.M. Dement'eva</i>	7
Mathematical modeling of high-speed impact of metal plates using different equations of state <i>S.V. Fortova, V.V. Shepelev, P.S. Utkin</i>	9
Nanoparticles formation by combustion synthesis and related processes <i>A.V. Gubarevich, H. Wada, and O. Odawara</i>	11
Analysis of combustion wave propagation in solid composite fuel with different geometrical structure <i>V.V. Gubernov, R.V. Fursenko, S.S. Minaev, V.N. Kurdyumov</i>	13
Cast low-density high-entropy alloys by combined centrifugal casting–SHS process <i>D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, N.V. Sachkova, V.I. Yukhvid</i>	15
Cast protective Mo_2NiB_2 -based coatings by centrifugal SHS <i>D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, V.I. Yukhvid</i> <i>B. Derin, O. Yucel</i>	17
Multilayer coatings SHS-produced on a Ti surface <i>O.K. Kamynina, S.G. Vadchenko, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev</i>	19
Aluminum nitride — old material but new perspectives <i>D. Kata</i>	21
High speed temperature scanner (HSTS) for non-isothermal kinetic studies <i>S.L. Kharatyan</i>	22
Random close packing of combustion reactions <i>V.V. Klyucharev, S.V. Klyuchareva</i>	24
Contribution of SHS to metallic powders production for 3D additive technology <i>E.A. Levashov, A.A. Zaitsev, Zh.A. Sentyurina, Yu.S. Pogozhev, V.V. Kurbatkina,</i> <i>V.N. Sanin, V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, A.I. Logacheva, A.N. Timofeev</i>	26
Combustion and structure formation routes in multicomponent SHS systems with participation of multicomponent chemical reactions <i>E.A. Levashov</i>	28
Filtration CS in forced oscillation mode <i>A.S. Maznoy, A.I. Kirdyashkin, R.M. Gabbasov</i>	30

Innovation combined nanotechnology ERI/SHS and the system ER-2S <i>M. Poladashvili, G. Tavadze, G. Oniashvili, A. Khvadagiani, Z. Aslamazashvili, G. Zakharov</i>	32
Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Mo alloy and formation of ultrafine grain structure by plastic deformation <i>V.N. Sanin, D.N. Ikornikov, V.I. Yukhvid, S.A. Bozhko, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov</i>	34
SHS-produced cast refractory Ni and Ti aluminides and Nb compounds for reprocessing into micro granules used in 3D additive technologies <i>V.N. Sanin, V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, D.M. Ikornikov, E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, M.I. Karpov</i>	36
Structural investigation of Co- and Ni-based cast alloys obtained by combined use of SHS and remelting <i>V.V. Sanin, Yu.A. Anikin, V.I. Yukhvid, M.R. Filonov</i>	38
Glass formation and crystallization of Cu–Ti alloy during high-energy ball milling <i>N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, I.D. Kovalev, A.A. Nepapushev</i>	41
Reactive nanocomposites: Surface contact area and activation energy of Ni–Al <i>C.E. Shuck, A.S. Mukasyan</i>	42
Spray solution combustion synthesis of metal and metal oxide microspheres <i>G.V. Trusov, A.B. Tarasov, S.I. Roslyakov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan</i>	44
Highly porous metallic materials obtained from nickel hollow microspheres by spark plasma sintering <i>G.V. Trusov, A.B. Tarasov, D.O. Moskovskih, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan</i>	46
Application of metallothermic reduction: Metallic antimony production <i>O. Yücel, S. P. Başağ, A. Turan</i>	48
Toward new approaches in study of the initiatory reactivity of nitramines <i>S. Zeman, N. Liu, M. Jungová</i>	50
Ингибирование горения и взрыва метано-воздушных смесей <i>В.В. Азатян, В.М. Прокопенко, С.К. Абрамов, В.А. Петухов</i>	52
Цепно-тепловой взрыв <i>В.В. Азатян, А.Г. Мержанов</i>	54
К теории эстафетного горения: Горение спирали <i>А.П. Алдушин</i>	55
Получение порошков для прозрачной керамики методом сжигания геля <i>М.И. Алымов, А.В. Галахов, В.А. Зеленский, Л.В. Коваленко, И.В. Трегубова</i>	57
Ударно-волновое компактирование порошковых смесей вольфрама и политетрафторэтилена <i>М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.В. Сайков, И.Д. Ковалев</i>	58
Азидный СВС композиций нитридных нанопорошков <i>А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон</i>	60

Матричное горение богатых метановых смесей как перспективный метод получения синтез-газа <i>В.С. Арутюнов, В.М. Шмелев, В.И. Савченко, И.В. Седов, А.В. Никитин</i>	62
Структурная макрокинетика продукта горения алюминия в двуокиси углерода <i>И.Г. Ассовский</i>	63
Исследование закономерностей горения трёхслойных конденсированных систем $(\text{Zr} + \text{CuO} + \text{LiF})-(\text{LiF})-(\text{Zr} + \text{BaCrO}_4 + \text{LiF})$ <i>В.Ю. Баринов, С.Г. Вадченко, А.С. Щукин, В.В. Просянюк, И.С. Суворов, С.В. Гильберт</i>	67
Тепловое и видимое излучение при синтезе сульфида цинка в волне горения смеси $\text{Zn} + \text{S}$ на воздухе <i>В.Ю. Баринов, А.А. Марков, Л.М. Умаров, И.А. Филимонов</i>	69
Особенности горения гетерогенной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ в условиях квазиизостатического сжатия <i>В.Ю. Баринов, В.А. Щербаков</i>	71
Влияние концентрации бора на ЭДС горения смеси титан–бор <i>В.Ю. Баринов, В.А. Щербаков</i>	73
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез минералоподобной керамики для иммобилизации высокоактивных отходов <i>Т.В. Баринова, И.П. Боровинская</i>	75
Получение поликристаллических волокон нитрида кремния методом СВС <i>Т.В. Баринова, И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, Ю.Н. Баринов, И.Д. Ковалев, А.С. Щукин</i>	77
Некоторые особенности структуро- и фазообразования СВС-продуктов при фильтрационном горении элементов 13–14 групп периодической системы (В, Al, Si) в реагирующих газах <i>И.П. Боровинская</i>	79
Структуро- и фазообразование продуктов горения при получении твердого раствора $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза <i>И.П. Боровинская, Т.Г. Аконджанян, Е.А. Чемагина, Н.В. Сачкова</i>	80
Ударно-волновой синтез <i>С.Н. Буравова</i>	82
Визуализация процесса распространения волны горения СВС методом дифференциальной хроноскопии наносекундного разрешения <i>П.Ю. Гуляев</i>	84
Дискретность и эргодичность процесса СВС в хронографическом представлении микротепловизионных данных <i>А.В. Долматов, П.Ю. Гуляев, И.В. Милюкова, В.А. Мокрушин</i>	86
Условия формирования МАХ-фазы Cr_2AlC в электроискровых покрытиях на титановом сплаве <i>Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев</i>	88

Развитие идей А.Г. Мержанова в тепловой теории зажигания конденсированных систем <i>В.Е. Зарко, А.Г. Князева</i>	90
Кинетические характеристики неизотермического разложения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола <i>В.В. Захаров, И.Н. Зюзин, Б.Л. Корсунский, Д.Б. Лемперт, Н.В. Чуканов, Шу Юаньцзе</i>	91
О возможности безгазовой детонации конденсированных систем <i>С.А. Зелепугин, О.В. Иванова</i>	93
Опыт промышленного производства СВС материалов для металлургии <i>М.Х. Зиятдинов</i>	95
Наноразмерные Co–Ni катализаторы на стеклотканном носителе, приготовленные методом «сжигания в растворе» <i>З.Р. Исмагилов, Н.В. Шикина, С.А. Яшник, З.А. Мансуров</i>	97
Блочные Mn–La, Mn–Ce катализаторы окисления углеводородов, приготовленные методом «сжигания в растворе» <i>З.Р. Исмагилов, Н.В. Шикина, А.А. Гаврилова</i>	99
Особенности межфазного взаимодействия в композиционной керамике на основе системы Al + SiO ₂ в процессе СВС <i>А.В. Карпов, С.Г. Вадченко, А.С. Щукин, А.Е. Сычев</i>	101
Неравновесные эмиссионные явления в СВС-процессах <i>А.И. Кирдяшкин, В.Г. Саламатов, Р.М. Габбасов, Ю.М. Максимов</i>	103
Процессы диффузии при отжиге алюминиевых покрытий ХГН на титане <i>С.П. Киселев, Н.С. Ряшин, А.А. Полухин</i>	105
Основные факторы устойчивости фронта фильтрационного горения <i>В.М. Кислов, Е.А. Салганский, С.В. Глазов, А.Ю. Зайченко, Д.Н. Подлесный, Ю.Ю. Колесникова, Е.Н. Пилипенко</i>	107
Автоволновые режимы в конденсированных органических системах. Органический СВС <i>Е.Г. Климчук</i>	109
Акустические эффекты в волне органического СВС и их связь с макрокинетикой горения и структурой продуктов <i>Е.Г. Климчук, А.Л. Парахонский</i>	111
Особенности механизма, кинетики и математического моделирования процессов органического СВС <i>Е.Г. Климчук, А.Г. Тарасов</i>	113
Моделирование твердофазного синтеза углерод–углеродного композита <i>А.Г. Князева, К.А. Алигожина</i>	115
Численное исследование особенностей лазерного и ЭЛ послойного синтеза материалов из смесей порошков (Ni + Al, Ni + Ti) <i>А.Г. Князева</i>	117
Горение Ti ₂ AlN в азоте <i>А.А. Кондаков, И.А. Студеникин, А.В. Линде, В.В. Грачев</i>	118

Высокотемпературный фазовый переход в карбиде бора, полученном методом СВС	
<i>С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев</i>	120
Горение системы $Ti + 0.5C$ при пониженном давлении окружающего газа. Влияние механической активации и термовакuumной обработки	
<i>Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский</i>	122
Исследование влияния параметров угольной пыли на устойчивость горения угле-метано-воздушной смеси в горелке с рекуперацией тепла	
<i>А.Ю. Крайнов, К.М. Моисеева</i>	124
Распространение фронта горения угле-метано-воздушной смеси в замкнутом сферическом объеме	
<i>А.Ю. Крайнов, К.М. Моисеева</i>	126
Ячеистые режимы горения слоя порошка металла при естественном конвективном течении газа	
<i>П.М. Кришеник, С.В. Костин, К.Г. Шкадинский</i>	128
Восстановление танталата $Mg_4Ta_2O_9$ магнием в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	
<i>М.В. Крыжанов, В.М. Орлов</i>	131
Математическая модель теплового воспламенения с учетом релаксационных свойств материалов	
<i>В.А. Кудинов, А.В. Еремин, И.В. Кудинов</i>	132
Критические условия теплового взрыва в пластине с нелинейным источником теплоты с учетом локальной неравновесности процесса теплообмена	
<i>В.А. Кудинов, А.В. Еремин, И.В. Кудинов, Е.В. Стефанюк</i>	134
Применение СВС-материалов и технологии электроискрового легирования на предприятиях машиностроения и металлургии	
<i>А.Е. Кудряшов, Ю.С. Погожев, Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов</i>	136
Особенности влияния добавки $NaCl$ на процесс горения смеси $Ni-Al$ и структурообразование алюминидов никеля	
<i>В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А.Ж. Рахимова, А.Г. Бодян, Е.А. Левашов, А.И. Логачева, Д.Ю. Ковалев</i>	138
Применение СВС-электродов системы $Mo-Si-B$ для нанесения защитных электроискровых покрытий на никелевый сплав ЭП718-ИД	
<i>Д.Н. Лебедев, А.Е. Кудряшов, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов</i>	139
Продукты СВС-реакции в смеси порошков Ti, Al, C , инициированной потоком электронов	
<i>О.К. Лепакова, Г.В. Потемкин, Н.Н. Голобоков, А.Е. Лигачёв, М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов, Ю. М. Максимов, Н.Н. Коваль, А.Д. Тересов</i>	141
СВС-электродные материалы в системе $Ti-C-Co-Ca_3(PO_4)_2-Ag-Mg$ для осаждения биоактивных покрытий	
<i>Н.В. Литовченко, А.Ю. Потанин, Н.А. Кочетов, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов</i>	142

СВС пористых инфракрасных горелок нового типа <i>А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гуцин</i>	143
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в Томском научном центре <i>Ю.М. Максимов</i>	145
Структурообразование в дисперсионно-твердеющих СВС-материалах на основе карбидов титана с металлической связкой <i>О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина</i>	147
Синтез наноматериалов в процессах твердопламенного горения <i>З.А. Мансуров</i>	148
Общие задачи микрогорения и фильтрационного горения газов в пористых средах <i>С.С. Минаев, Ф.В. Сироткин, Р.В. Фурсенко, А.И. Кирдяшкин, К. Марута</i>	149
Низкотемпературное воспламенение бинарных смесей метана с алканами C_2-C_5 <i>А.В. Никитин, К.Я. Трошин, В.С. Арутюнов, А.А. Борисов</i>	151
Особенности синтеза из элементов сверхтугоплавкого тантало-гафниевого карбида (Ta,Hf)C <i>Е. И. Пацера, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, Н.А. Кочетов</i>	153
Высокотемпературная СВС-керамика на основе борида и силицида циркония <i>Ю.С. Погожев, И.В. Яцук, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов, Н.А. Кочетов, Д.Ю. Ковалев</i>	154
Горение пороха Н с добавлением порошка алюминия при перегрузках <i>В.А. Порязов, А.Ю. Крайнов</i>	156
Особенности фазообразования и влияние легирующих элементов при синтезе диборида магния в режиме теплового взрыва <i>А.Ю. Потанин, Д.Ю. Ковалев, Е.А. Левашов</i>	158
Фильтрационное горение насыпного слоя с учетом выгорания и движения частиц. континуальная модель и модель дискретных элементов <i>О.С. Рабинович, А.И. Малиновский</i>	160
Создание композиционного многослойного материала, перспективного для бронирования автотехники <i>А.Е. Розен, А.О. Кривенков, Д.Б. Крюков, С.Н. Чугунов, О.Л. Первухина, М.С. Гуськов</i>	162
Самораспространяющиеся тепловые волны в металлических стеклах <i>А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, А.А. Аронин, А.С. Мукасян</i>	165
Квантование неравновесного поверхностного слоя <i>М.Б. Сайханов</i>	167
Газификация высокодисперсного угольного топлива в фильтрационном режиме <i>Е.А. Салганский, Д.Н. Подлесный, М.В. Салганская, А.Ю. Зайченко</i>	169

Тепловые режимы полупериодических реакторов <i>Н.Г. Самойленко, В.А. Бостанджиян, Л.В. Кустова, Ю.Н. Финаева, Б.Л. Корсунский, А.В. Ильичев</i>	171
Теоретический анализ процесса пассивации пирофорных порошков в нестационарном режиме <i>Б.С. Сеплярский, Т.П. Ивлева, М.И. Алымов</i>	173
Влияние размеров инертного разбавителя на скорость и пределы распространения волны горения в порошковой и гранулированной смесях $Ti + C$ <i>Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков</i>	175
Исследование СВ синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты насыпной плотности <i>Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков</i>	177
Влияние грануляции на скорость и режим горения в СВС процессах <i>Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков</i>	179
Колебательно неравновесная модель окисления водорода: Ингибирование реакции добавками многоатомных газов <i>О.В. Скребков</i>	181
Локально-неравновесные эффекты в волнах горения и их аналогах <i>С.Л. Соболев</i>	183
Новые задачи и перспективы развития СВС-экструзии <i>А.М. Столин</i>	185
Особенности фазообразования в системе $Ni-Al-Nb$ в условиях теплового взрыва <i>А.Е. Сычёв, D. Vrel, О.Д. Боярченко, Д.С. Хренов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев</i>	186
Углеродосодержащие композиционные сплавы на интерметаллидной основе, полученные методом СВС <i>А.Е. Сычев, В.Е. Ваганов, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко, О.Д. Боярченко, И.Д. Ковалев, Д.С. Хренов</i>	188
Метод получения нанопорошков нитридов и оксинитридов алюминия <i>С.А. Тихомиров, М.И. Алымов, А.А. Алексеев, О.Д. Тарасов, И.О. Пахило-Дарьял</i>	190
Пористые СВС системы с управляемыми каталитическими свойствами <i>В.И. Уваров, В.Э. Лорян, С.В. Уваров, И.П. Боровинская</i>	191
Высокотемпературный синтез соединения Ti_3Al в механоактивированной порошковой смеси в условиях индукционного нагрева <i>В.Ю. Филимонов, М.В. Логинова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников</i>	193
Низкотемпературное окисление и горение капель в условиях космического эксперимента <i>С.М. Фролов, В.Я. Басевич, С.Н. Медведев, Ф.С. Фролов</i>	195
Неизотермический синтез каталитических систем для деградации органических соединений <i>Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов</i>	197

Слоистые среды и некоторые вопросы их создания с использованием СВС технологий	
<i>К.Г. Шкадинский, С.А. Рогачев, П.М. Кришеник</i>	199
Горение высококалорийных составов с образованием расплавленных продуктов в условиях воздействия центробежных сил	
<i>К.Г. Шкадинский, Н.И. Озерковская, П.М. Кришеник</i>	201
Режущая керамика на основе ZrB_2 –CrB	
<i>В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов</i>	204
Кинетика тепловыделения в системе Ta–C при электротепловом взрыве	
<i>В.А. Щербаков, А.В. Щербаков</i>	206
Кинетика тепловыделения в системе Ti–C при электротепловом взрыве	
<i>В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, С.А. Бостанджиян</i>	208
СВС-металлургия композиционных материалов и сплавов	
<i>В.И. Юхвид</i>	210
Исследование влияния дисперсности компонент твердого топлива на горение в условиях низкотемпературного газогенератора.	
<i>Л.С. Яновский, И.С. Аверьков, А.В. Байков, С.О. Дорофеев, А.Ф. Жолудев, М.Б. Кислов, В.А. Струнин, Е.В. Суриков, П.Д. Токталиев, А.В. Шиховцев</i>	212
Применение керамических СВС мишеней-катодов для осаждения твердых жаростойких покрытий Zr–B–(Si)–(N)	
<i>И.В. Яцюк, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, М.В. Лемешева, Е.А. Левашов, Д.В. Штанский</i>	214
Author Index	216

POWDER METALLURGY METHODS FOR PRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS

M. I. Alymov

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

e-mail: alymov@ism.ac.ru

In ISMAN has been developed a modern scientific and technological direction of the new materials production, namely so called self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis, that allowed to synthesize several hundreds of new materials (ceramics, cermets, intermetallides) and the items of these materials. The investigations of A.G. Merzhanov and prof. I.P. Borovinskaya scientific school gained world-wide acceptance and now there are many scientific groups and even industrial organizations, which continue to develop the SHS-technologies (in Russia, former SU countries, USA, China, Japan, France, Germany, etc).

The fundamental, searching and applied investigations in ISMAN are going on now along the following directions:

- the investigations in the field of general and structural macrokinetics of the combustion and explosion processes;
- self-propagating high-temperature synthesis (SHS);
- the new materials synthesis and modification at high dynamic pressure conditions;
- the study and usage of the combustion and combustion and explosion processes: chemical energetics;
- the study and development of the new high-effective technologies for to produce the modern construction, functional and instrumental materials and coatings; material science studies in general.

ISMAN now is a well-known leader in the fundamental, searching and applied investigations in the field of the combustion and explosion processes (including SHS) and their usage for the new materials production. During many years in the institute were developed the theory of the heterogeneous compound filtration burning and non-isothermal chain processes. A possibility of the combustion processes regulations by chemical methods was demonstrated and realized in practice. A possibility of the gas-less compounds detonation was theoretically based and experimentally proved. The new technologies were developed for the unique superhard and high-temperature materials production, including nanodispersed and bulk nanocrystalline materials.

Today there are two general directions of the ISMAN scientific activities. The first direction is the “traditional” SHS with use of the powder, where the main results were obtained in 70-80 years of last century. There remained some interesting fundamental problems (connected with the combustion theory and material synthesis), but the main results are ready for an industrial adaptation. In this field ISMAN possesses the patents, equipment, production forms and records, presenting now a noticeable intellectual

property. The second direction is connected with the new SHS methods and variants, developed in the middle of 90-ths, such as a “solution combustion”, multilayer systems burning, etc. Other new studies are connected with the nanosized reagents usage and/or nanostructured products formation. These new processes had demonstrated high practical value but their mechanisms remain unrecognized. ISMAN has a great experience in the gas-less and filtration combustion and therefore can be a leader of the fundamental investigations in these directions.

There are many different methods for synthesis and consolidation powder materials are developed by now. Field-assisted powder consolidation technologies were developed by researchers intensively last years [1].

It should be noted and other new technologies for powder consolidation: high-temperature gas extrusion [2], extrusion with self propagation high temperature synthesis [3], methods, whose combine self-propagating high-temperature synthesis and hot product consolidation [4], shock-wave consolidation methods [5].

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00777).

- [1] A.S. Rogachev, K.V. Kuskov, D.O. Moskovskikh, A.A. Usenko, A.O. Orlov, N.F. Shkodich, M.I. Alymov, A.S. Mukasyan. Effect of Mechanical Activation on Thermal and Electrical. Conductivity of Sintered Cu, Cr, and Cu/Cr Composite Powders. *Doklady Physics*, 2016, Vol. 61, No. 6, pp. 257–260.
- [2] V.E. Vaganov, A.V. Aborkin, M.I. Alymov, V.D. Berbentsev. State of the art and the prospects of high-temperature gas extrusion to produce thin-section rods made of hard-to-deform, including nanostructured, alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2015, No. 9, pp. 732–738.
- [3] A.M. Stolin, P.M. Bazhin, M.I. Alymov. Deformation of SHS products under combustion conditions. *Inorganic Materials*, 2016, Vol. 52, No. 6, pp. 618-624.
- [4] D. Vallauri, V.A. Shcherbakov, A.V. Phitev, F.A. Deorsola. Study of structure formation in TiC–TiB₂–Me_xO_y ceramics fabricated by SHS and densification. *Acta Materialia* Vol 56/6 (2008), 1380–1389.
- [5] L.B. Pervukhin, M.I. Alymov, I.V. Saikov, R.D. Kapustin, O.L. Pervukhina, E.V. Petrov. Explosive compaction of ceramic powders. *Letters on Materials* 5 (1), 2015 pp. 57–60.

CHARACTERISTICS OF SHOCK-COMPRESSED GAS IN EXPLOSION WELDING

M.I. Alymov, I.S. Gordopolova, and A.A. Deribas

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

e-mail: gis@ism.ac.ru

As is known, explosive welding of some dissimilar metals (including titanium) gives poor results in the presence of air in the welding gap. For this reason, in some cases special measures should be taken in order to replace the atmospheric air in the gap by He or H₂ and thus to decrease the temperature/pressure in the detonation wave (cf. the table below taken from [1]).

V_c , m/s	Wave parameters	Air	He	H ₂
1500	V , m/s	1800	2200	2500
	T , °C	1850	300	200
	P , MPa	4.0	0.6	0.4
2500	V , m/s	3000	3300	3500
	T , °C	4800	620	400
	P , MPa	10.0	1.25	0.8
3000	V , m/s	3600	3850	4000
	T , C	6800	860	520
	P , MPa	14.0	1.75	1.05
4000	V , m/s	4800	5050	5150
	T , C	11800	1450	850
	P , MPa	24.5	3.0	1.7
5000	V , m/s	6000	6150	6300
	T , C	18000	2150	1280
	P , MPa	38.0	4.5	2.6

This can be expected to hamper harmful overheating of clad plates and to avoid sharp temperature/pressure jumps in the gap [2]. High-quality joining between Ti and steel was achieved in the presence of He in the weld gap.

Local bulging and rupture of metal observed in explosive welding of Ti [3, 4] was explained by ignition and combustion of gas-saturated Ti particles ejected into the gap due to the jet-formation effect. An attempt to check the above assumption was made in [5] by using the method of traps. However, in the experiments under Ar no trapped unburned Ti particles have been detected. This suggests that there is some other cause for overheating a Ti plate.

Previously [6], we have demonstrated that the duration of contact between shock-compressed gas and metal surface is too short for any kind of heat-exchange processes. Since the mass of gas in the gap is much smaller than the mass of metal plates, the

contribution of shock-compressed gas to the overheating of Ti plate can be safely neglected. Moreover, explosive welding in vacuum was found [7] to give the same results as that in air. Nevertheless, vivid discussion on the decisive role of shocked gas in explosive welding is still continuing in the literature.

The problems encountered in explosive welding of titanium should be associated not the temperature and other parameters of shocked gas but with specific properties of Ti metal; such as the ability to adsorb and retain large amounts of gaseous hydrogen, oxygen, and nitrogen. This circumstance must be taken into account in practical implementation of explosive welding.

- [1] U. Richter, J.F. Roth, Grundlagen und Anwendung des Sprengplattierens, *Naturwiss.*, 1970, vol. 57, no. 10, pp. 487–493.
- [2] V.M. Kudinov, A.Ya. Koroteev, *Svarka vzryvom v metallurgii* (Explosive Welding in Metallurgy), Moscow: Metallurgiya, 1978.
- [3] A.A. Berdychenko, B.S. Zlobin, L.B. Pervukhin, A.A. Sterzer, Possible ignition of powders ejected into the gap in explosive welding, *Combust. Explos. Shock Waves*, 2003, vol. 39, no. 2, pp. 232–239.
- [4] A.A. Berdychenko, L.B. Pervukhin, Explosive welding of titanium on large areas, *Polzun. Al'man.*, 2008, no.3, pp. 25–27.
- [5] A.A. Berdychenko, L.B. Pervukhin, O.L. Pervukhina, Defects of explosive welding of titanium with steel on large areas, *Polzun. Vestn.*, 2009, no. 4, pp. 216–219.
- [6] M.I. Alymov, A.A. Deribas, I.S. Gordopolova, *Perspekt. Mater.*, 2013, no. 12, pp. 51–55.
- [7] A.A. Deribas, *Fizika uprochneniya i svarki vzryvom* (Physics of Explosive Strengthening and Welding), Novosibirsk: Nauka, 1980.

SIMILARITIES OF TRANSITION ZONES FORMED IN DETONATION WELDING AND DETONATION SPRAYING

T. Babul, J. Jeleńkowski

Institute of Precision Mechanics, Warsaw 01-796, Poland

Mechanical, adhesive and diffusive mechanisms are three basic methods in the process of layer joining with a surface during thermal spraying process [1–3]. Those mechanisms describe the phenomena taking place on the particle–particle interface or, in the case of velocities close and lower than the speed of sound, on the particle–metal one. There can also happen other phenomena during detonation spraying, when velocities of colliding materials are several times higher than the speed of sound.

The most common is an adhesive mechanism described in many works including [4, 5]. According to those, the coating process consists of three stages. First is physical contact of colliding materials, the second is the activation of the surfaces, and the third is the motion of electrons and atoms which leads chemical bonding, interdiffusion, etc. In [6], two-stage mechanism was suggested as predominant: (1) dynamic loading phenomena and (2) temperature, stresses etc. equalization phenomena associated with the relaxation processes.

In our opinion, one of possible mechanisms of detonation spraying is similar to that adopted in explosive welding. This is supported by many common phenomena occurring during the process of joining.

Characteristic features of both technologies will be compared in several aspects: (*i*) parameters of joining, (*ii*) geometry of joining, (*iii*) dynamics of the process, and (*iv*) zone morphology of transition zone [9].

Detonation spraying and explosion welding can be described by using very similar process parameters such as:

Collision velocities. They are comparable and in some cases identical. During detonation spraying, speed of the particles colliding with the surface is between 600 and 1400 m/s. For explosive welding, the best results are observed for collision speeds 400–700 m/s.

Durations of the process—from the moment of electrical initiation (used commonly in both explosive welding and detonation spraying)—are also similar, i.e. several microseconds.

Temperature in the transition zone. In both technologies there is a minimal increase in this temperature: it does not exceed several dozen Celsius degrees.

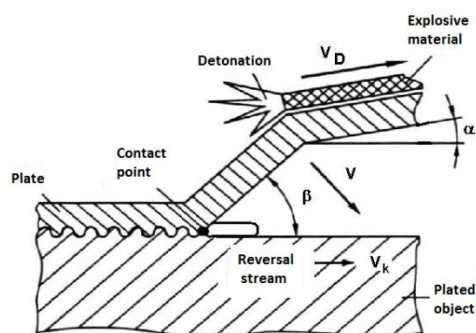


Fig. 1. Schematic of the explosive cladding [6–8].

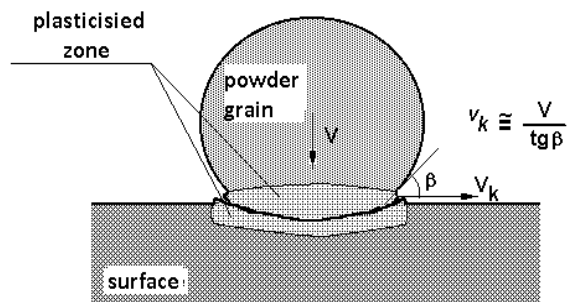


Fig. 2. Collision of powder particle with a surface during detonation spraying.

Another common features are: system geometry, and the dynamics of the joining process (Figs. 1 and 2). It can be seen that in both cases:

Resultant directions of the contact point between sprayed (or cladded) material and the surface are parallel to the surface;

Values of angle β during explosive welding are less than 20° , which condition, in detonation spraying, is fulfilled during the first stage of joining, for spherical powder particles. Although, it is hard to keep it for a different shape of particles. It can be maintained only in micro areas on the contact surface.

A main condition for forming of the joint is deformation on both surface layers of colliding materials;

In explosive welding, the reversal stream coincides with the direction of welding (Fig. 1). During detonation spraying, reversal stream might be created on the whole circuit of the particle along the line of its contact with the surface (Fig. 2). In reality, the reversal stream is very often formed along one, privileged direction, which can be tentatively associated with the real geometry of the collision zone.

- [1] Klimpel, *Napawanie i natryskiwanie cieplne*. PWN, Warszawa 2000, s. 470.
- [2] W. Włosiński, *The joining of advance materials*. OW PW, Warszawa 1999, s. 195.
- [3] H.D. Steffens, B. Wielage, W. Milewski, J. Drożak, *Morphologie und Mikrostruktur beim Therm. Spritzen*, Dortmunder Hochschulkoll, Dortmund 1989.
- [4] S.S. Bartieniev, Ju.P. Fiedko, A.I. Grigoriev, *Detonaczonnyje pokrytija v mašinostrojenii*, Leningrad 1982.
- [5] W. Babul, *Odkształcenie metali wybuchem*. WNT, Warszawa 1980.
- [6] I.D. Zacharenko, *Svarka metallov vzryvom*. Nauka i Technika, Minsk, 1990.
- [7] A.A. Deribas, *Fizika uprocheniya i svarki vzryvom* (Physics of Explosive Strengthening and Welding), Novosibirsk: Nauka, 1980.
- [8] M.I. Alymov, I.S. Gordoplova, and A.A. Deribas, Once more on the role of shocked gas in explosive welding, *XII International symposium on explosive production of new materials: Science, technology, business and innovations*, 2016, Coimbra, Portugal, pp. 3–4.
- [9] T. Babul, *Podstawy procesu natryskiwania detonacyjnego powłok NiCrBSi i WC/Co*, Wyd. IMP, Warszawa, 2011, 148 pp.

SYNTHESIS OF SUPPORTED CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF CO AND HYDROCARBONS BY LOW-TEMPERATURE COMBUSTION

V.N. Borsch, I.M. Dement'eva

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

e-mail: borsch@ism.ac.ru

The processes of deep oxidation find wide applications in many fields of industry and economy, the most important of which are ecological ones (neutralization of vehicle and industrial emissions), fire/explosion safety (preventing the accumulation of flammable components in air medium like hydrogen, CO, and hydrocarbons), flameless combustion of fuels (catalytic generators of heat), fuel elements, etc. Therefore, the developments of catalysts of deep oxidation are being extensively carried out without losing its relevance.

One of energy saving method for synthesis of the catalysts and their precursors is combustion process. Currently, combustion of complex multicomponent systems composed of elements and compounds are of great interest. Examples of such systems are compositions of oxygen containing compounds of catalytically active metals as oxidants and various organic hetero atomic compounds as reducing agents. Highly dispersed metal oxides and pure metals can be formed by such combustion.

We used this process to synthesize the supported catalysts with a catalytic phase of cobalt and manganese and their oxides as the most active compounds in the deep oxidation. γ -Alumina and zeolites were used as supports. To prevent the destruction of this supports, temperature of the combustion should not exceeds 750–800°C. Therefore, the catalysts with not more than 10–15% of active phase were produced.

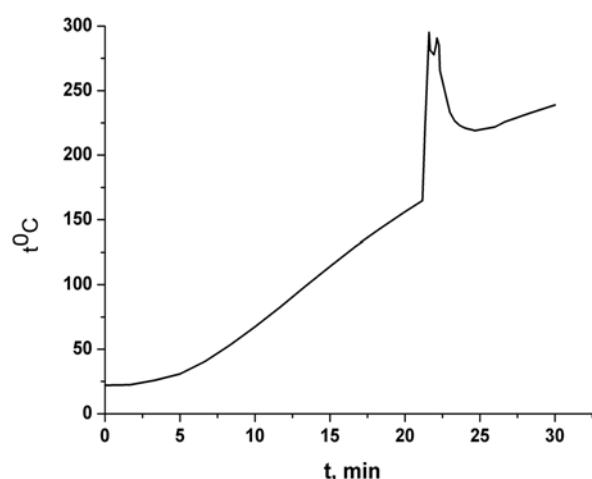


Fig.1. Temperature vs. time in the synthesis of the catalyst

Pattern of γ -alumina was impregnated by mixed solution of cobalt and manganese nitrates and urea, dried at 90°C and has heated in argon flow. Temperature dependence demonstrated at Fig. 1. Ignition occurred at $t \sim 160^{\circ}\text{C}$, and highest temperature of combustion among two peaks reached 290°C . After the combustion the catalyst was stabilized by 5% solution of H_2O_2 , washed by distilled water and dried. Active phase of the catalyst consists of 10% wt. of Co and 5% wt. of Mn in oxides form. BET specific surface of the catalyst was $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Catalytic activity of the pattern was tested in flow reactor under gas space velocity $120\,000 \text{ h}^{-1}$. Gas composition was as follow: 0.2% vol. of propane, 0.7% vol. of CO, 2.3% vol. of oxygen, and N_2 the rest. Conversion of propane and CO in the first experiment is shown at Fig. 2, and changes of the propane conversion at 350°C in the series of experiments are illustrated at Fig. 3.

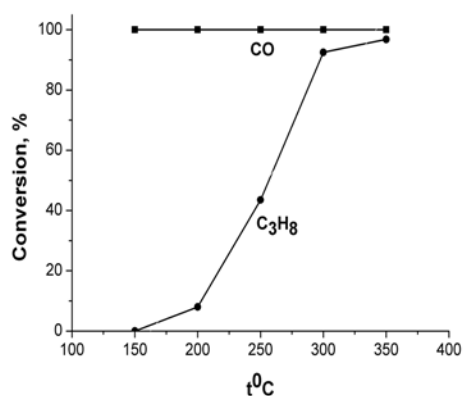


Fig.2. Conversion of CO and propane.

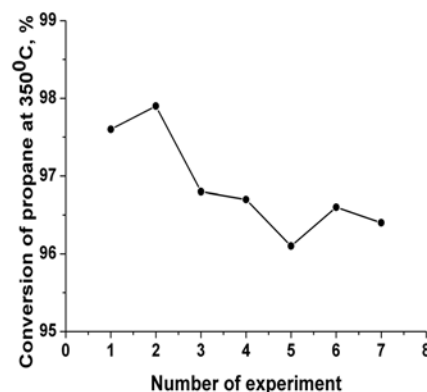


Fig.3. Stability of propane temperature in the first experiment conversion at 350°C .

As follows from Fig. 2, activity of the catalyst was very high. Total conversion of CO reached at $t < 150^{\circ}\text{C}$, and propane conversion – more than 80% – reached at $t < 300^{\circ}\text{C}$. During seven experiments, propane conversion at 350°C decreased by less than 2%. Therefore, produced catalyst demonstrated high stability as well.

Consequently, proposed method is very promising to synthesize highly active and stable supported catalyst for deep oxidation.

MATHEMATICAL MODELING OF HIGH-SPEED IMPACT OF METAL PLATES USING DIFFERENT EQUATIONS OF STATE

S.V. Fortova, V.V. Shepelev, P.S. Utkin

Institute for Computer Aided Design, Russian Academy of Sciences, Moscow, 123056 Russia

e-mail: sfortova@mail.ru

Processes on the contact surface of two colliding high-speed metal plates have been of great interest of the researchers for a long time [1, 2]. There is no unambiguous explanation of the reasons and conditions of the crater-shaped structures formation on the contact surface, see experiment in [3]. In [4] we presented the results of the three-dimensional numerical modeling of metal plates colliding that argue for the hypothesis that the effect is due to the Rayleigh–Taylor instability development. In [4] the three-dimensional numerical investigations were carried out with the use of ideal gas and barotropic gas equations of state, one-dimensional – using wide-range equation of state for real metals [5]. In current work we concentrate on the usage of “stiffened gas” equation of state that was used for the solution of the similar problems for example in [6].

Fig. 1 illustrates the statement of the problem. The parameters of the “stiffened gas” equation of state were calibrated on the results of calculations with the use of wide-range equation of state. Fig. 2 shows the dynamics of the process – the formation of two shock waves (left picture), right shock arrival to the right boundary of the computational domain with the following reflection in the form of rarefaction wave.

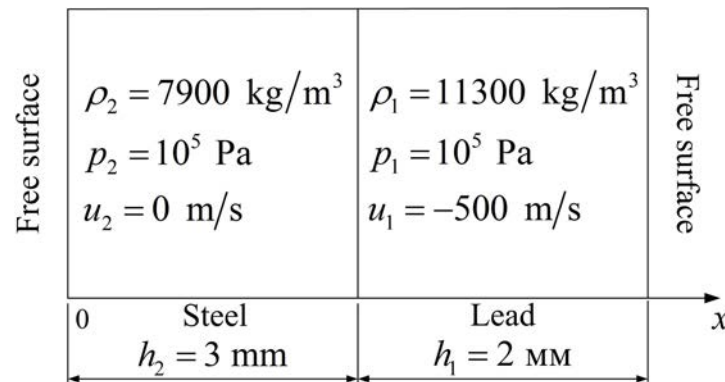


Fig. 1. Schematic statement of the problem.

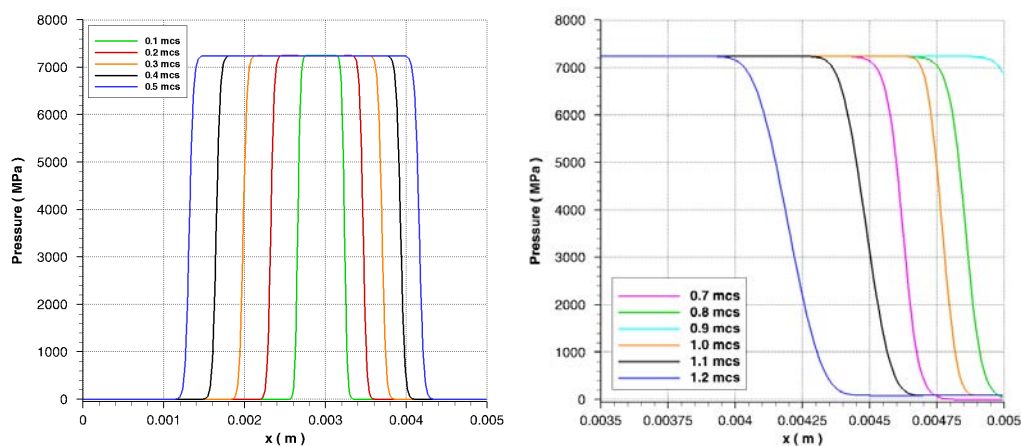


Fig. 2. Results of modeling.

- [1] S.K. Godunov, A.A. Deribas, A.V. Zabrodin, N.S. Kozin, Hydrodynamic effects on colliding solids, *J. Comp. Physics*, 1970, vol. 5, no. 3, pp. 517–539.
- [2] V.V. Demchenko, V.A. Sergeev, Neustojchivost poverkhnosti soudarenia pri vysokoskorostnom udare, *MZHG*, 2003, no. 6, pp. 11–121.
- [3] I.V. Yakovlev, Neustojchivost granitsy razdela soudariaiushchikhsia poverkhnostej metallov, *Fizika goreniy i vzryva*, 1973, vol. 9, no. 3, pp. 447.
- [4] O.M. Belotserkovsky et al., Numerical simulation of high-speed impact of two metal plates, *Mathem. Mod.*, 2016, vol. 28, no. 2, pp. 19–30.
- [5] A.V. Bushman et al. Modeli shirokodiapazonnykh uravnenij sostoianiia veshchestv pri vysokikh plotnostiakh energii, Preprint № 6-287, IVTAN, M., 1989, 44 pp.
- [6] R. Saurel, R. Abrell, A multiphase Godunov method for compressible multifluid and multiphase flows, *J. Comp. Phys.*, 1999, vol. 150, pp. 425–467.

NANOPARTICLES FORMATION BY COMBUSTION SYNTHESIS AND RELATED PROCESSES

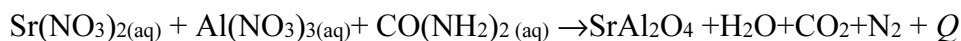
A.V. Gubarevich, H. Wada, O. Odawara

Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan

e-mail: hubarevich.h.aa@m.titech.ac.jp

There is a strong demand for effective methods to produce high-quality nanoparticles, which can be applied in biomedicine, optical and electronic devices. To obtain nanoparticles with crystalline structure and defined distribution of sizes control of synthesis maximum temperature and cooling rate is very important. Here, such processes as combustion synthesis from metal nitrate and fuel solutions [1], emulsion combustion [2], reactive flame aerosol spray [3], or laser ablation in liquid [4] have an advantage. Extreme conditions in the reaction space existing for a short time and high cooling rates provide possibility to fabricate nanoparticles with high crystallinity and sharp size distribution.

As an example of combustion synthesis applicability we have investigated synthesis of strontium-aluminate nanoparticles by the method of solution combustion synthesis according to the next reaction:



Nitrates and salts were mixed in water and put into the preheated at 1073 K furnace for 10 minutes. Obtained powders were characterized by XRD, SEM/EDS.

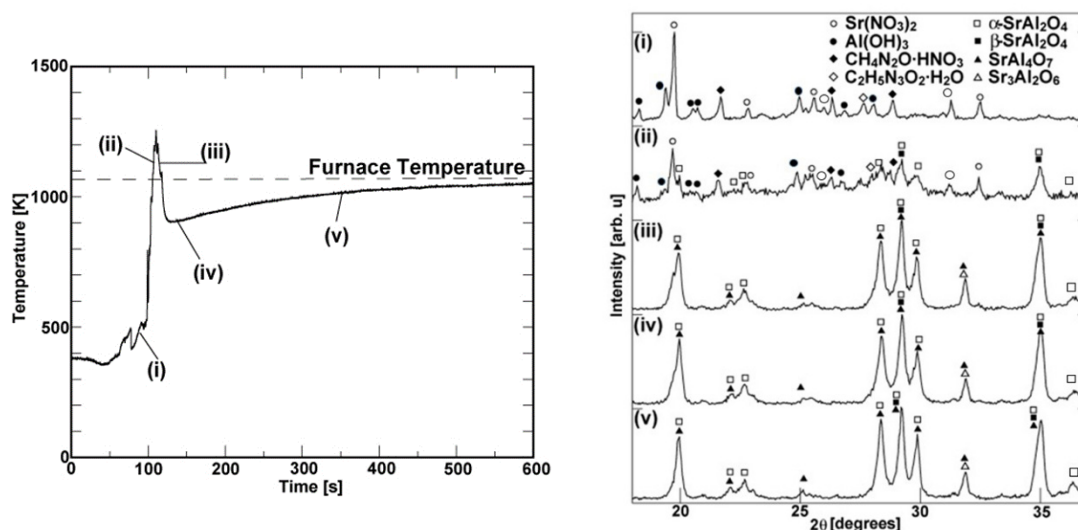


Fig. 1. (a) Temperature profile of the process of strontium aluminates synthesis. (b) Evolution of phases during solution combustion synthesis of strontium aluminates. (i) before ignition, (ii) immediately after ignition, (iii) at temperature drop after combustion, (iv) at minimal T after combustion, (v) during rise of T.

Figure 1(a) shows temperature profile of the reaction. It can be seen that after evaporation of water, temperature rises and ignition of the reaction takes place (after point (i)). Then temperature rises to the highest value (here around 1250 K) and drops to a value lower than the furnace temperature. After that the temperature of the sample slowly approaches the furnace temperature.

Intermediate products of the reaction were investigated by taking out the beaker with the sample from the furnace and cooling it down on a cold stainless table. The results of XRD study of thus obtained samples are shown in Figure 1(b). Their XRD spectra indicators (i–v) correspond to samples taken out at (i–v) time points on the temperature profile.

It was found that final products of the reaction include both α - SrAl_2O_4 , and β - SrAl_2O_4 phases. The combustion temperature is higher than α – β transition line, and due to the high cooling rate, the synthesized at high-temperature β - SrAl_2O_4 could be preserved. Size of the obtained strontium aluminates particles was about 50 nm.

By means of combustion synthesis, the process of structure formation of strontium aluminates could be controlled, thus high-temperature phase was formed.

Our recent interests are directed toward nanoparticles formation. Combustion synthesis has been demonstrated to be applicable to nano-phases formation even of such materials as graphene forms [5]. As our next step, issue of how to structurize highly-dispersed nanoparticles in matrix will be addressed. This includes research on various carbon nanophases as well.

- [1] H. Tanaka, A. V. Gubarevich, H. Wada, O. Odawara, Process stages during combustion synthesis of strontium aluminates, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2013. vol. 22, no. 3, pp. 151–156.
- [2] T. Tani, K. Takatori, N. Watanabe, N. Kamiya, Metal oxide powder synthesis by the “emulsion combustion”, *J. Mater. Research*, 1998, vol. 13, no. 5, pp. 1099–1102.
- [3] E.K. Athanassiou, R.N. Grass, W.J. Stark, Chemical aerosol engineering as a novel tool for material science: from oxides to salt and metal nanoparticles, *Aerosol Science and Technology*, 2010, vol. 44, no.2, pp. 161–172.
- [4] H. Wang, O. Odawara, H. Wada, Facile and chemically pure preparation of $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ colloid with novel nanostructure via laser ablation in water, *Scientific Reports*, 2016, Vol. 6, 20507.
- [5] A.S. Mukasyan, K.V. Manukyan, Combustion/micropyretic synthesis of atomically thin two-dimensional materials for energy applications, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2015, vol. 15, pp. 16–22.

ANALYSIS OF COMBUSTION WAVE PROPAGATION IN SOLID COMPOSITE FUEL WITH DIFFERENT GEOMETRICAL STRUCTURE

V.V. Gubernov^{1,2}, R.V. Fursenko^{2,3}, S.S. Minaev², V.N. Kurdyumov⁴

¹Lebedev Physical Institute, Moscow, 119991 Russia

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690950 Russia

³Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, 630090 Russia

⁴Department of Energy, CIEMAT, Madrid, 28040, Spain

e-mail: gubernov@lpi.ru

The idea to use the inert heat conducting elements in design of composite energetic materials as modifiers of the burning rate of solid fuels dates back to mid 50s and is discussed in later papers on this subject [1, 2]. The interest to this field was revived in the last half-decade due to the rapid development of micro-(nano)-electro-mechanical systems and the emerging need for the micro power sources with high energy density on one hand, along with the invention of new nanomaterials with the extraordinary material properties, which are not encountered in bulk materials.

In this work the propagation of combustion waves in the composite materials including fuel and inert elements and having different geometrical structure is investigated for the first time based on the single model of such complex media. The model involves spatial averaging over the transverse directions, nevertheless retains the multidimensional nature of the problem. This allowed the direct comparison of the influence of various geometrical configurations of the composite on the speed of combustion wave to be successfully carried out.

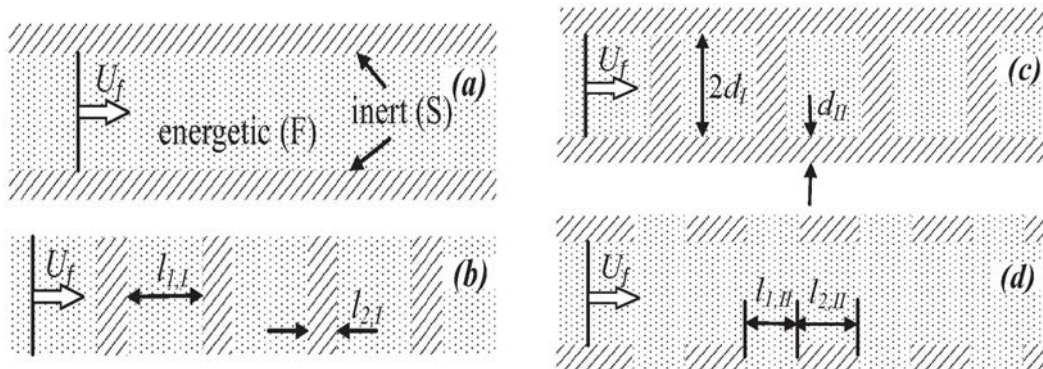


Fig. 1. Schematic geometry of samples of composite material: (a) and (b) sandwiched structures of alternating layers of fuel and inert with the surfaces oriented parallel or orthogonal to the direction of combustion wave propagation, respectively; (c) porous thermal conduit media with the embedded clusters of fuel; (d) bulk fuel sample with the inclusions of separated thermal conduits oriented along the direction of flame propagation.

The mathematical model is formulated following our earlier work [3] as a diffusive-thermal model. However, in the current investigation we are mainly focused on the two-dimensional geometric aspects of flame propagation in composite energetic material such as (i) porous thermal conduit media with the embedded clusters of fuel; (ii) bulk fuel sample with the inclusions of separated thermal conduits oriented along the direction of flame propagation; (iii) sandwiched structure of alternating layers of fuel and inert with the surfaces oriented parallel to the direction of combustion wave propagation; (iv) sandwiched structure with the interfaces oriented orthogonal to the direction of flame propagation. These cases are schematically shown in figure 1a–d.

The governing equations for heat and mass transfer are written for each of the materials (fuel '1' and inert '2') in terms of the temperature and mass fraction of fuel averaged over the transverse direction in each spatial regions I and II. The set of partial differential equations was discretized by finite volume method and solved numerically by explicit scheme.

According to this, the best performance in terms of possible flame speed enhancement is achieved for the structure with inert and fuel elements continuous along the whole length of sample of composite material (case 1a). Next, in the order of the effectiveness reduction, are the case 1c and 1d, where the heat fluxes are disrupted in the fuel and inert component of the composite, respectively. The worst performance was shown in the case 1b, for which the heat flux in both the fuel and the inert heat conducting element are broken.

It is also shown that in most cases for each configuration there exist optimal geometric parameters which allows the maximal flame speed to be achieved. This can be important for practical applications such as propulsion or combustion synthesis, where therefore a careful choice of the geometric parameters of the composite structure is required to provide the best performance.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-03-00758) and Russian Ministry for Education and Science (project 14.Y26.31.0003).

- [1] G. Golub, Need for a variable burning-rate solid propellant, *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1965, vol. 2, pp. 593-594.
- [2] N.N. Bakhman and I.N. Lobanov, Effect of heat-conducting elements on burning rate, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1975, vol. 11, pp. 424-428.
- [3] V.V. Gubernov, V.N. Kurdyumov, and A.V. Kolobov, Flame propagation in a composite solid energetic material, *Combustion and Flame*, 2014, vol. 161 pp. 2209-2214.

CAST LOW-DENSITY HIGH-ENTROPY ALLOYS BY COMBINED CENTRIFUGAL CASTING–SHS PROCESS

D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, D.E. Andreev, N.V. Sachkova, V.I. Yukhvid

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN), Chernogolovka, Moscow, 142432 Russia

e-mail: den@ism.ac.ru

High entropy alloys (HEAs) or compositionally complex alloys are a new effort in materials science and engineering [1]. Depending on the alloy compositions, HEAs can possess many interesting mechanical and physical properties, and particularly they have great potentials to be used as high temperature materials, or coating materials requiring high hardness and high wear resistance [2].

Nevertheless, preparation of the multicomponent materials is not easy science and technological task. We should promote high homogeneity (fine distribution of all elements into volume of alloy). Besides if the alloy content high chemical active component (Ti, Al, Zr, Hf etc.) it require use expensive mold materials and complicated techniques.

In a previous study, we examined the possibility of obtaining cast HEAs based on the 3d and 4d elements [3]. In this work we investigated a cost-effective SHS process for fabricating cast low-density HEAs through the following aluminothermic reaction:



where (MeO) – oxide raw materials, etc.; Al-metal reducer, FA is an additive facilitating phase segregation, and Q the reaction heat.

Since vigorous metallothermic reactions are accompanied by splashing and loss of material, the process can be made much more effective when carried out in conditions of high artificial gravity [4] as in centrifugal machines. This affords to improve the yield of target product, facilitate the removal of gaseous products, diminish the grain size in the product, and make product more uniform (submicron and nano-size structural components).

The cast low-density HEAs will be discussed. SHS-produced cast alloys take advantage of their low production cost, fine-grained and uniform structure. Such alloys can find their application in aerospace industry.

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

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, et al., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 2004, no. 6, pp. 299–303.
- [2] D. B. Miracle et al., Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy* 2014, 16, pp. 494–525.

- [3] V. Sanin, D. Ikornikov, D. Andreev, V. Yuxhvid. Self-propagating high-temperature synthesis of cast nano-structured polymetallic high entropy alloys and coatings based of them, XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13–18, 2014, Moscow.
- [4] V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, D.E. Andreev, V.I. Yuxhvid. Centrifugal SHS metallurgy of nickel aluminide based eutectic alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 2014, vol. 55, no. 6, pp. 613–619.

CAST PROTECTIVE Mo_2NiB_2 -BASED COATINGS BY CENTRIFUGAL SHS

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

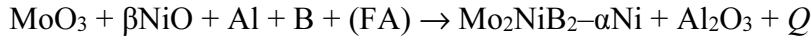
¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow, Russia

²Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

e-mail: den@ism.ac.ru

WC–Co metal matrix composites (MMCs) are widely used in manufacturing cutting tools and as a material of nozzles, wear-resistant machine parts, guide rolls, seal rings, armour, and other functional applications. But relatively low corrosion resistance and electrical/thermal conductivity of these materials stimulates a search for new tungsten-less materials with a bunch of better service parameters. Among other hard tungsten-less materials, some complex transition metal borides such as Mo_2NiB_2 , Mo_2FeB_2 etc. [1] seem most promising candidates for the above role. To date, such materials are fabricated by either high-temperature sintering followed by HIP processing or by SPS method.

This work aimed at developing a new cost-effective process for fabricating cast Mo_2NiB_2 –Ni metal-matrix composites and deposition of such coatings through thermite-type SHS reactions in centrifugal machines [2] according to the scheme:



where FA is an additive facilitating phase segregation; α , β stand for mass fractions of Ni and NiO; and Q the reaction heat.

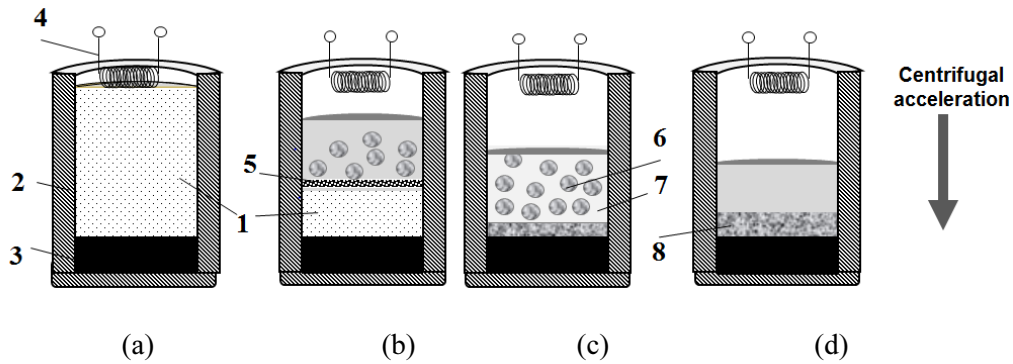


Fig. 1. Schematic of SHS process for fabrication of cast materials: (a) charge preparation, (b) combustion, (c) phase separation, (d) pattern formation: 1, green composition; 2, refractory mold; 3, steel substrate; 4, igniting coil; 5, combustion front; 6, MMC globules in the melt; 7, oxide phase melt (Al_2O_3); and 8, cast protective coating (MMC).

The flowsheet of the process is shown in Fig. 1. Because the attained temperatures (up to 3000°C) are well above the m.p. of reaction products, the melt represents a mixture of mutually insoluble metallic (MMC) and oxide (Al_2O_3) phases. Due to

strongly different specific weights, these phases undergo gravity-assisted phase segregation and subsequent interaction between high temperature alloys and substrate. As a result, a cast protective coating is formed. Combustion was performed at centrifugal acceleration $a = 10\text{--}400\text{ g}$. In this way we expected to (a) improve the yield of target product, (b) remove gaseous byproducts, (c) diminish the grain size in the product, and (d) make product composition more uniform.

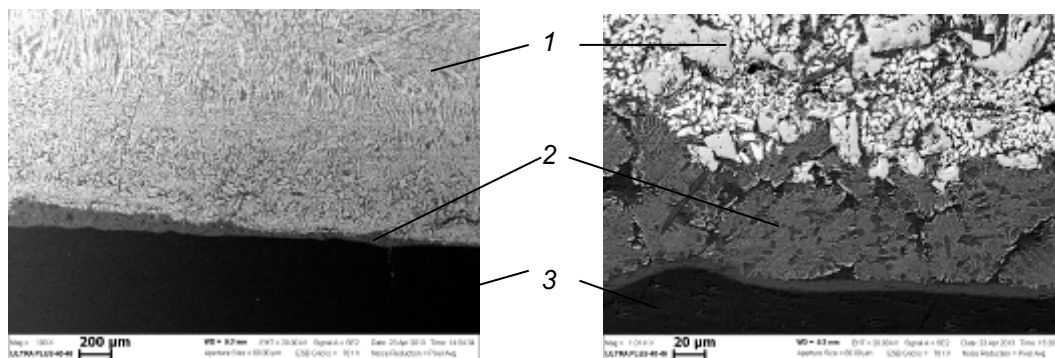


Fig. 2. SEM images of the cast coating: 1, protective coating; 2, intermediate layer; 3, steel substrate.

As follows from Fig. 2, the cast coating of a steel substrate has a clearly pronounced composite structure. Due to intense heat exchange between hot alloy and a substrate, the surface of steel substrate get melted and thus gives arise to formation of strong bonding between the coating and substrate. According XRD data, the surface layer contained orthorhombic Mo_2NiB_2 and MoNi_4 intermetallic.

The Vickers hardness of thus deposited coatings was found to vary between 1000 and 1200 H_v . This makes such samples promising candidates for use in marine and aerospace propulsion engineering, power engineering, gas/oil transportation, as structural engineering materials, armoring materials, etc. The technique can be recommended for practical implementation in production of cutting tools, tribological materials, moulds, and deposition of protective coatings. This work can be regarded as the first positive experience of SHS surfacing with metal-matrix composites based on ternary borides Mo_2NiB_2 .

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

- [1] K. Takagi, Development and application of high strength ternary boride base cermets, *J. Solid State Chem.* 2006. vol. 179. pp. 2809–2818.
- [2] V.I. Yukhvid, V.N. Sanin, A.G. Merzhanov, The influence of high artificial gravity on SHS processes, in *Processing by Centrifugation*, L.L. Regel, W.R. Wilcox, Eds., Amsterdam: Kluwer Academic, 2001. pp. 185–200.

MULTILAYER COATINGS SHS-PRODUCED ON A Ti SURFACE

O.K. Kamynina, S.G. Vadchenko, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev

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

e-mail: kuz@ism.ac.ru

A popular trend in modern research and development is the design of materials that combine, two in one, the properties of ceramics and metals, such as hardness, strength, heat resistance, high-temperature strength, wear resistance, and ductility. To date, the preparation of multilayer materials with alternating layers of metal and ceramic has been reported in a huge number of publications [1]. This work aimed investigating the formation of multilayer Ti–C–Si ceramic coating on a Ti substrate by SHS method.

Commercial powders of Ti (PTS brand), carbon black (P804T), and Si ($d < 10 \mu\text{m}$, 99.4% pure) were used to prepare Ti + 0.5C, Ti + Si, Ti + 0.65C, and 5Ti + 3Si tablets, to arrange them in a series of sandwich-type combinations enlisted in Table 1, and ignited under 1 atm of Ar and a load (400 g) as shown in Fig. 1. Positions 2–7 in the first column of Table 1 correspond to nos. 2–7 in Fig. 1. The tablets 12.5 mm in diameter 1.2–1.9 mm thick were preliminary held at 700°C in vacuum.

Table 1. Sandwich-type combinations used in experiments

	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5
Position 2	–	–	–	Ti foil 180 μm	Ti foil 180 μm
Position 3	Ti foil 180 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm
Position 4	Ti + 0.5C	Ti + 0.5C	Ti + Si	Ti + Si	Ti + 0.65C
Position 5	Ti + Si	Ti + Si	Ti + 0.5C	Ti + 0.5C	5Ti + 3Si
Position 6	Ti foil 180 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm	Ti foil 270 μm
Position 7	–	–	Ti foil 180 μm	Ti foil 180 μm	Ti foil 180 μm

Note. Positions 2–7 in the first column correspond to nos. 2–7 in Fig. 1.

Since the thermal effect of SHS reactions in the pellets was insufficient for good joining, we used additional warm-up from the electrically heated steel base (8, Fig. 1). In 3–10 seconds of heating, we could raise the sandwich temperature to any desired value up to 600°C.

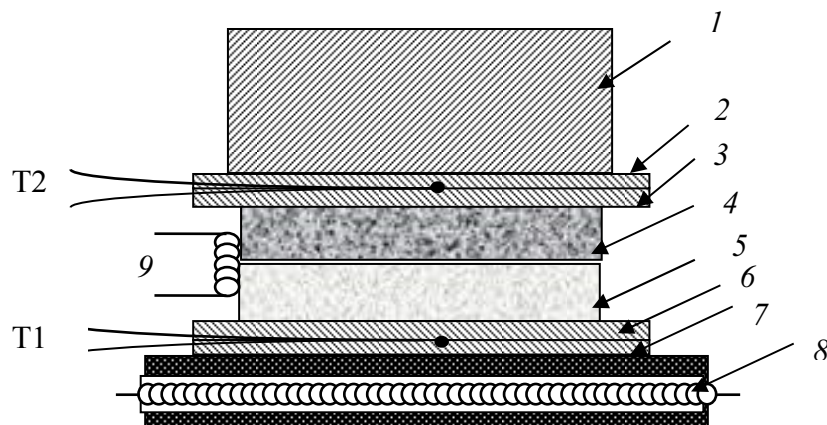


Fig. 1. Experimental setup: 1 400-g load; 2, 3 4, 5 Ti + xC and Ti + ySi foils; 6, 7 Ti foils; 8 electrically heated base; 9 igniting coil; and T1, T2 W–Re thermocouples.

In all cases, we observed good metal–ceramic joining. Prerequisites for such a joining are (i) the presence of the liquid phase in combustion products, (ii) good metal–ceramic wettability, and (iii) closeness of reaction temperature to the melting point of substrate. Functionally graded multilayer structures were fabricated by SHS in a mode of thermal explosion in sandwich-like assemblies. In contrast to [3], SHS method can be applied to deposition of multilayer coatings onto Ti substrates without the use intermediate layers (such as Al). Varying the composition of constituent green pellets, one can fabricate functionally graded materials with desired structure and properties.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 15-08-04595-a). This work was performed by using the set of modern scientific instruments available for multiple accesses at the ISMAN Center of Shared Services.

- [1] Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Hultman, L., and Clemens, H., Microstructural design of hard coatings, *Prog. Mater. Sci.*, 2006, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114
- [2] Chen, S., Meng, Q., Zhang, N., Cue, P., and Munir, Z.A., In situ synthesis and bonding of Ti–TiAl–TiC/Ni functionally graded materials by field-activated pressure-assisted synthesis process. *Mater. Sci. Eng. A*, 2012, vol. 538, no. 1, pp. 103–109. doi 10.1016/j.msea.2012.01.020
- [3] Tian, W.-B., Kita, H., Hyuga, H., and Kondo, N., Joining of SiC by Al infiltrated TiC tape: Effect of joining parameters on the microstructure and mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 32, no. 2, pp. 149–156. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.001

ALUMINUM NITRIDE — OLD MATERIAL BUT NEW PERSPECTIVES

D. Kata

AGH University of Science and Technology, Cracow, 30-059 Poland

e-mail: kata@agh.edu.pl

Aluminum nitride is considered as versatile but challenging material for structural and functional application because very high thermal conductivity and piezoelectric feature. The AlN is applied for sensors and heat exchanger to improve their sensitivity and efficiency.

The new AlN-graphene (GPLs) was prepared by hot-pressing to demonstrate anisotropic features and to find innovative applications for these polycrystals. More than 50% of anisotropy in thermal conductivity, elastic properties was obtained. The structures, morphologies, and microstructures of the hybrids were examined by X-ray diffraction, SEM and TEM methods. It is showed that graphene plays a crucial role in anisotropy and influences on microstructure. The results were correlated with thermal conductivity of the samples carried out by the laser pulse method - LFA 427 apparatus. The possibility of controlling anisotropy by graphene content and sintering conditions was showed.

A fundamental interaction of laser beam and AlN-graphene (GPLs) polycrystals was examined. Thus the welding process was performed to shape different forms of heat exchanger or sensors. Laser processing parameters, microstructure, and features of joined layer, are illustrated. The different aspect of ceramic laser processing from fundamental mechanism up to engineering applicability is discussed.

HIGH SPEED TEMPERATURE SCANNER (HSTS) FOR NON-ISOTHERMAL KINETIC STUDIES

S.L. Kharatyan^{1,2}

¹Institute of Chemical Physics National Academy of Sciences, Yerevan, Armenia

²Yerevan State University, Yerevan, Armenia

e-mail: suren@ichph.sci.am

This work reports the functional capabilities of newly developed set up, so called high speed temperature scanner (HSTS), which allows to explore the thermal explosion, kinetics and mechanism of chemical reactions in powder mixtures, as well as reactions in the sol-gel systems under programmed high-speed heating.

The sample under study (5–50 mg) is placed in the central dimple of the mini-envelope made from refractory metal foil (e.g. Ni) with thickness 50–100 μm . There introduced also the junction of thin thermocouple coated with BN layer. The foil is fixed between the fasteners as shown in Figure 1.

Due to the thermal characteristics of thin metal samples, as well as direct heating system implemented in HSTS, it becomes possible to carry out thermal and kinetic measurements at high heating rates. Software support for HSTS is designed to work in the Microsoft Windows environment. The graphical interface allows to visually monitor the progress of the experiment and to conduct a preliminary assessment of the results after its completion.



Fig. 1. High-speed temperature scanner (HSTS instrument)

Experiments are carried out in vacuum or in reaction/inert gas medium under pressure up to 2.0 MPa. Scanning temperature range: from room temperature to 1300°C (at using more refractory metals as a heater - to 2000°C and higher). The range of

heating rates: from 10 to 12 000 deg/min. The sample quenching rate: up to 20 000 deg/min.

The following results obtained during the last two years by applying HSTS instrument are discussed: (i) reduction of the oxides of some metals and their binary mixtures by magnesium, carbon and Mg+C mixture; and (ii) dynamics of thermal explosion in sol-gel systems under linear heating, including those for synthesis of non oxide nanocrystalline materials. Below are presented as examples heating thermograms for $\text{WO}_3+\text{CuO}+4\text{Mg}$ powder mixture (Fig.2) and reactive sol-gel of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{Glycine}+\text{NH}_4\text{NO}_3$ mixture (Fig. 3).

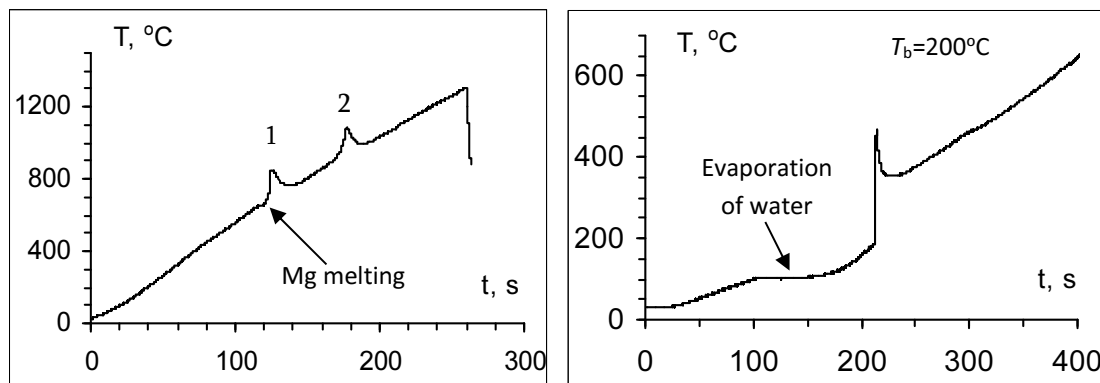


Fig. 2. Heating thermogram of $\text{WO}_3+\text{CuO}+4\text{Mg}$ powder mixture. $V_h = 300^\circ/\text{min}$, 1 – reduction of Cu, 2 – reduction of W.

Fig. 3. Heating thermogram of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+\text{Glycine}+\text{NH}_4\text{NO}_3$ mixture. $V_h = 100^\circ/\text{min}$.

Using the results obtained by varying the heating rate, it became possible to determine the effective values of the activation energy on the basis of the Kissinger method. The approach was applied to reactions of magnesiothermic reduction of tungsten, molybdenum and copper from their oxides, as well as for sol-gel systems.

The work was partially supported by the State Committee of Science of the Republic of Armenia (project 15T-1D196).

RANDOM CLOSE PACKING OF COMBUSTION REACTIONS

V.V. Klyucharev, S.V. Klyuchareva

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow, 142432 Russia

E-mail: vvk@icp.ac.ru

The becoming and emerging of SHS as a self-sufficient field of materials science have been inevitably linked with E. Maksimov, V. Shkiro, I. Borovinskaya, and A. Merzhanov [1–7]. However, the one half of the married couple (Borovinskaya and Merzhanov) supposed that the concept of the technology had a chemical meaning [8], but the other half reasoned that the chemical nature of the reagents was of no importance, “a decisive role is played by some formal relations between the rates of heat evolution and heat transfer of the system” [9]. The first bridge over the Rubicon aroused only in the 21st century after the materialistic reform of fractal logic, which had allowed to consider the random close packing of the self-propagating thermo-chemical nucleation with doubling scale [10], as a form of self-confined chemical transformations [11, 12].

As we think, this result can provide new dimensions for the concept of SHS. In particular, this technology might help to introduce the porous and transforming surfaces in the curriculum of secondary schools without the phantoms of Cantor’s paradise [13, 14]. The topical nature of the problem is dictated by the fact that spatial confinement permits making processes which are not possible in continuous media [10, 15, 16]. Its solution can give a chance to realize the materials genome initiative [17, 18] in the geometry of the becoming. For another thing, we make also possible to introduce in the curriculum of secondary schools the combustion reactions induced by metathesis chemical transformations [10, 19], as well as due to metathesis and red-ox processes below red heat [10, 20].

- [1] E.I. Maksimov, A.G. Merzhanov, V.M. Shkiro, Gasless compositions as a simple model for the combustion of nonvolatile condensed systems, *Combust. Explos. Shock Waves*, 1965, vol. 1, no. 4, pp. 15–18.
- [2] A.G. Merzhanov, V.M. Shkiro, I.P. Borovinskaya, Method of producing of refractory inorganic substances, *USSR Inventor’s Certificate* 225 221, 1971.
- [3] A.G. Merzhanov, V.M. Shkiro, I.P. Borovinskaya, Method of producing refractory carbides, borides, silicides, sulfides, and nitrides of metals of groups IV, V, and VI of the periodic system, *US Patent* 3726643, 1973.
- [4] J.F. Crider, Self-propagating high temperature synthesis: A soviet method for producing ceramic materials, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1982, vol. 3, no. 9-10, pp. 519–528.
- [5] A.G. Merzhanov, *40 years of SHS: A lucky star of a scientific discovery: A presentation with elements of a scientific lecture*, Sharjah: Bentham Science Publishing, 2012.
- [6] Nitride ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications, A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina, Eds., Weinheim: Wiley–VCH. 2015.
- [7] C.E. Shuck, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Solid-flame: Experimental validation, *Combust. Flame*, 2016, vol. 163, pp. 487–493.

- [8] I.P. Borovinskaya, Chemical classes of the SHS processes and materials, *Pure Appl. Chem.*, 1992. vol. 64, no. 7, pp. 919–940.
- [9] A.G. Merzhanov, The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, *J. Mater. Chem.*, 2004, vol. 14, no. 12, pp. 1779–1786.
- [10] V.V. Klyucharev, S.V. Klyuchareva, The geometry of closed sets in the state of chemical transformation: A pedagogic review from first principles to first applications in an undergraduate thermal analysis laboratory for secondary schools, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, vol. 119, no. 3, pp. 1633–1651.
- [11] M.L. Hobbs, M.J. Kaneshige, Effect of confinement during cookoff of TATB, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2014., vol. 500, Art. 052017.
- [12] R.A. Perez, H.W. Kim, Core-shell designed scaffolds for drug delivery and tissue engineering, *Acta Biomater.*, 2015, vol. 21, pp. 2–19.
- [13] M. Schroeder, *Fractals, chaos, power laws: minutes from an infinite paradise*. New York: W.H. Freeman, 1991.
- [14] F. Karakuş, A cross-age study of students understanding of fractals, *Bolema, Rio Claro (SP)*, 2013, vol. 27, no. 47, pp. 929–846.
- [15] D. Iqbal, A. Sarfraz, M. Stratmann, A. Erbe, Solvent-starved conditions in confinement cause chemical oscillations excited by passage of a cathodic delamination front, *Chem. Comm.* 2015, vol. 51, no. 89, pp. 16041–16044.
- [16] G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, S. Rouvimov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan, Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres, *J. Phys. Chem C.*, 2016, vol. 120, no. 13, pp. 7165–7171.
- [17] J. Vickers, Materials genome initiative element, *NASA Rep. FS-2015-08-069-MSFC*, Huntsville: George C. Marshall Space Flight Center, 2015.
- [18] E.L. Miller, K. Randolph, D. Peterson, N. Rustagi, K. Cierpik-Gold, B. Klahr, J.C. Gomez, Innovative approaches to addressing the fundamental materials challenges in hydrogen and fuel cell technologies, *MRS Adv.*, 2016, in press.
- [19] I.P. Parkin, A. Kafizas, Exothermic metathesis reactions, in *Comprehensive inorganic chemistry: From elements to applications*, J. Reedijk, K. Poeppelemeier, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2013. vol. 2, part 2, pp. 471–490.
- [20] A.A. Mantashyan, Kinetic manifestation of low-temperature combustion of hydrocarbons and hydrogen: Cool and intermittent flames, *Combust. Expl. Shock Waves*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 125–138.

CONTRIBUTION OF SHS TO METALLIC POWDERS PRODUCTION FOR 3D ADDITIVE TECHNOLOGY

E.A. Levashov¹, A.A. Zaitsev¹, Zh.A. Sentyurina¹, Yu.S. Pogozhev¹, V.V. Kurbatkina¹,
V.N. Sanin², V.I. Yuxhvid², D.E. Andreev², A.I. Logacheva³, A.N. Timofeev³

¹National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

²Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia

³JSC KOMPOZIT, Korolev, Russia

e-mail: levashov@shs.misis.ru

Two integral technologies are developing. 1st approach includes three stages: 1- centrifugal SHS casting of a semi-product based on NiAl and TiAl using oxide raw material; 2- vacuum remelting of semi-product with structure modification and electrode molding; 3- plasma rotation electrode process (PREP) and further classification of powders to the specified grain size. 2nd approach includes two stages: 1- elemental synthesis of required composition; 2 – particles treatment in discharge plasma for spherical morphology obtaining.

Advanced NiAl-CrCoHf alloy composition with the allowable impurity content, high strength with partial plastic deformation at the room temperature was developed. SHS under centrifugal forces including searching for the optimal modes to provide the maximal degree of phase separation from the slag phase and formation of porous free alloy was performed. Content of alloying and functional additives, crystallization conditions were optimized in order to achieve hierarchical SHS-alloy CompoNiAl-M5 with 4 levels structure (Fig. 1): 1st level - large sized grains consist of colonies of NiAl dendrites separated from each other by 1-2 μm layers of Cr-base solid solution and Hf ($\sim 1 \mu\text{m}$) particles (Fig 1a,b); 2nd level is a single NiAl dendrite with central part containing Co, Cr and Cr-rich periphery (c); 3rd level – 50-150 nm Cr-based spherical core-shell inclusions (81-83% Cr, 3-5% Co, 10-14 at.% Al+Ni) inside NiAl matrix (d); 4th level – 3-4 nm precipitations of Cr in the body of NiAl matrix appeared after annealing through Guinier – Preston zone formation (e,f). The 4th level nanocrystal grows up from 3-4 nm to 40 nm after 30 min annealing at 700^oC. Moreover, it was in situ observed the annealing resulting in the fragmentation of 3rd level Cr-based inclusions from size 250-300 nm to 20-30 nm. Cr content in a core (about 50 nm thick) decrease from center to periphery that is demonstrates diffusion mechanism of precipitation's formation. Such 4 level structures were observed in SHS- alloys with relation Cr/Co $\sim$ 1-3. It was shown that the coherent structure of interphase between NiAl phase and Cr- inclusions forms in case of its size less than 80 nm.

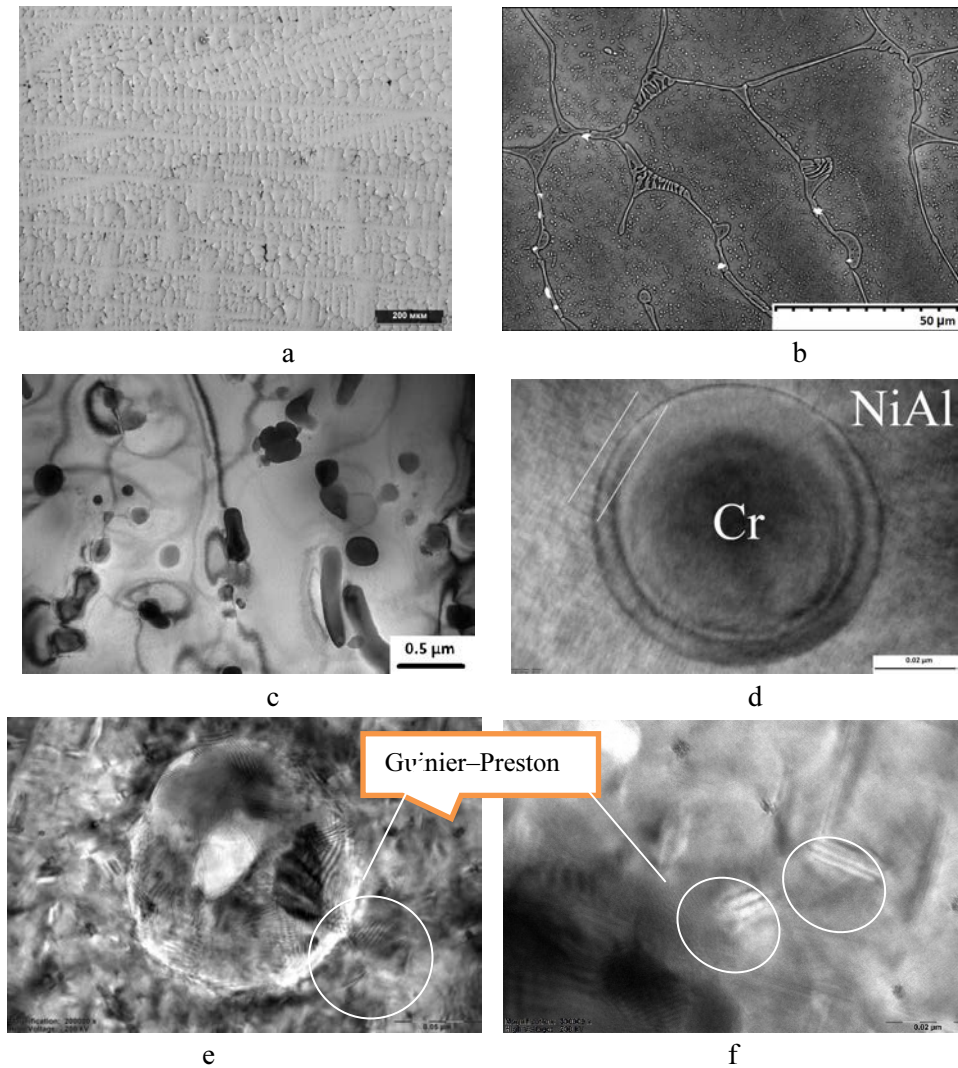


Fig. 1. SEM (a,b) and TEM (c,d,e,f) images of the cast hierarchical SHS-alloy CompoNiAl-M5 with 4 levels structure.

Interesting that heritage of hierarchical 4 level structures has been established after vacuum induction remelting (VIR). Compressive strength of SHS- alloy samples at T_{room} achieve to 2260 ± 210 MPa. Effects of Cr concentration on the microstructure, hardness, elastic recovery, elastic modulus, oxidation resistance were well characterized using a combination of various techniques including SEM, TEM, HR TEM, XRD, indentation tests.

Authors gratefully acknowledge the support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Federal Target Program on Priority Directions of R&D in 2014–2020 (agreement 14.578.21.0040, project RFMEFI57814X0040).

COMBUSTION AND STRUCTURE FORMATION ROUTES IN MULTICOMPONENT SHS SYSTEMS WITH PARTICIPATION OF MULTICOMPONENT CHEMICAL REACTIONS

E.A. Levashov

National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

e-mail: levashov@shs.misis.ru

The mechanisms of combustion and structure formation in multicomponent systems Ti-Ta-C, Mo-Si-B, Zr-Si-B were discussed [1–6]. It was established that gas transport reactions is to control the combustion in some cases. In system $(100\% - X)(\text{Ti} + 0.5\text{C}) + X(\text{Ta} + \text{C})$ with $X = 10$ and 30%, an abrupt increase of U_c and T_c occurs as a result of the transfer from separate mode to the spread mode, which is accompanied by an increase in heat release as a result of two parallel chemical reactions. The combustion stage goes from the break mode to the merging mode. In the case of $X = 50\%$, dependences $T_c(T_0)$ and $U_c(T_0)$ are linear over an a wide range of T_0 . In Mo-Si-B system 2 the stages of chemical transformations were observed. 1st, MoSi₂ appears result in: melting Si; spreading the melt on Mo particles; interaction with forming Mo₃Si layer; reaction diffusion through the product layer and appearance of MoSi₂ phase. 2nd stage proceeds at the presence of oxygen via the volatile molybdenum oxide, chemisorptions with boron.

Kinetics of the SHS process, stages of chemical transformations and structure formation of ceramic materials in the Cr-Al-Si-B multicomponent system were investigated. The effect of green mixture composition and initial temperature on the combustion rate U_c and combustion temperature T_c , which reduce with increasing Al content, was studied. An increase in the initial temperature of the SHS process causes a linear increase of U_c and T_c in the range of $T_0 = 290\text{--}750$ K. This is evidence to the fact that each composition is characterized by the similar combustion mechanism, when the stages of chemical reactions of product formation remain unchanged. However, an increase in T_0 above 750 K, probably, may lead to exponential character of U_c growth. Furthermore, an increase in Al content increases the proportion of the Al-Si eutectic melt. The dissolution of Cr particles in this melt becomes the rate-limiting stage of the combustion process, thus reducing the effective activation energy approximately from ~ 290 to ~ 110 kJ/mol. The stages of chemical transformations and the mechanism of structure formation in the combustion wave were studied. Firstly, the Al-Si eutectic mixture undergoes contact melting followed by formation of the reactionary surface as the melt spreads over the Cr and B particles surface. The melt is saturated with these elements followed by crystallization of CrB and Cr(Si,Al)₂ grains. In the Cr- and B-rich areas and low melt concentration, the formation of CrB may occur by solid-phase interaction supported via gas-transport reaction. Dynamic X-ray diffraction confirmed the sequential formation of chromium monoboride CrB and after chromium silicide Cr₅Si₃ or chromium aluminosilicide Cr(Si,Al)₂.

Kinetics of the SHS process, and stages of chemical and structure formation in other advanced systems Ta-Zr-C, Ta-Hf-C, Si-C-B, Ti-C-Ca₃(PO₄)₂ are also discussed.

- [1] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceramics International*, 2014, 40, pp. 6541–6552.
- [2] Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Novikov A.V. Features of structural and phase transformations in Mo-Si-B and Cr-Al-Si-B systems during self-propagating high-temperature synthesis. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2014, 16, pp. 53–58.
- [3] Pogozhev Yu. S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. Combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. *Ceramics International*, 2014, 40, pp. 16299–16308.
- [4] Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, issue 7, pp. 8885–8893.
- [5] Potanin A.Yu., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in system TiC–Ti₃PO_x–CaO. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, issue 6, pp. 8177–8185.
- [6] Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechano-activated Si–C–B mixtures. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2015, vol. 24, no. 3, pp. 119–127.

FILTRATION CS IN FORCED OSCILLATION MODE

A.S. Maznoy, A.I. Kirdyashkin, R.M. Gabbasov

Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

e-mail: maznoy_a@mail.ru

A promising method of producing porous oxynitrides is combustion synthesis. Organization the synthesis in forced filtration mode allows one to obtain porous ceramics at a nitrogen pressure less than 1 MPa [1]. In order to provide full conversion of the reagents into the ceramic during CS it is necessary to maintain high specific surface of powdered reagents. Therefore melting and coalescence of the condensed phases in combustion wave zone should be avoided. Generally this is achieved by maximum combustion temperature control via dilution of the reaction mixture by thermally inert agents [2]. Other feasible way is control of heat generation in combustion wave by portion supply of the reacting gas, which could easily be realized in forced filtration scheme of CS.

Filtration combustion synthesis was investigated using a powder mixture, which was normalized to yield β -sialon $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$. Structure formation in the porous reaction samples was carried out as described in [1]. Samples with following parameters was used: cylindrical shape ($d = 40$ mm, $h = 40$ mm), mass of samples $m_0 = 100$ g, $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ dilution rate $\varphi = 0.45$, porosity 0.65. For combustion synthesis an experimental setup schematically shown in [1] was used. Oscillation supply of fuel was carried out by means of the special valve intercepting the gas inlet into the reactor at a given frequency γ , which is defined as the number of "open/close" cycles per minute. Combustion synthesis was performed with following conditions: excess pressure in reaction chamber $P_0 = 600\text{--}900$ kPa, initial nitrogen mass flow $Q_0 = 0.26$ g/s, $\gamma = 5$ min⁻¹, filtration in coflow configuration. During the synthesis the pressure in the reaction chamber cyclically oscillated from $P_{\min} = 600$ kPa to $P_{\max} = 870$ kPa. The combustion synthesis parameters (maximum temperature in the combustion wave T_m , combustion rate U_c , the conversion rate ν) obtained in the above-mentioned experiment, as well as in experiments without forced oscillation with fixed values of pressure corresponding to $P_{\max} = 870$ kPa and $P_{\min} = 600$ kPa, are presented in Table 1. It was found out that in forced oscillation mode the maximum temperature in combustion wave zone reduces and conversion rate of the products increases.

The amount of nitrogen required for full nitriding of the sample can be estimated by the composition of the original sample. In our case 0.12 g of nitrogen per 1 cm³ of the sample should be provided. At excess pressure 900 kPa the nitrogen density in the pores of the sample is less on the order. Herein the combustion synthesis is only possible due to intake of nitrogen flow. Therefore, for the observed combustion rates the minimum required nitrogen intake into the reaction zone should be $Q_{\min} > 0.075$ g/s. Figure 1 shows the dependence of the mass flow through the reaction chamber.

Table 1. Macrokinetic parameters of combustion synthesis under various conditions

Conditions	T_m , °C	U_C , mm/s	ν
Oscillations $\gamma = 5 \text{ min}^{-1}$			
$P_{\max} = 870 \text{ kPa}$	1500	0.51	0.97
$P_{\min} = 600 \text{ kPa}$			
No oscillations	2050	0.50	0.93
$P = 870 \text{ kPa}$			
No oscillations	1890	0.41	0.90
$P = 600 \text{ kPa}$			

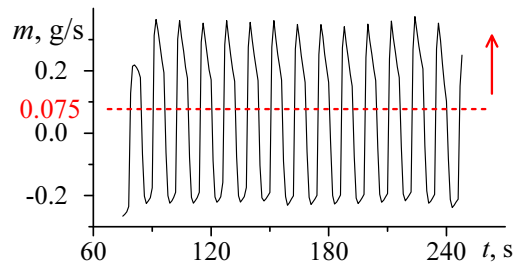


Fig. 1 Experimental dependences of the net mass flow through the reaction chamber.

When the valve overlaps the flowing stream, the gas flow through the reaction chamber $m(t)$ takes negative values. It means that the gas flows out of the reactor. Apparently, the nitriding reaction in these moments is suppressed. Optimal conditions for the synthesis occur only in the periods when the valve is in the open position. Thus, reduction of the maximum temperature observed in experiments with forced oscillation of nitrogen supply is achieved due to kinetic limitations of the combustion. The combustion mode under discussion makes it possible to decrease the content of thermal diluents required for full conversion of the mixture into the products.

- [1] A.S. Maznoy, A.I. Kirdyashkin, R. M. Gabbasov, Combustion synthesis of porous oxynitride materials under conditions of forced filtration of reacting gas, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2016. vol 95, pp. 264–271.
- [2] M. Shahien, M. Radwan, S. Kirihaara, Y. Miyamoto, T. Sakurai, Combustion synthesis of single-phase beta-sialon ($z = 2-4$), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010. vol. 30, pp. 1925–1930.

INNOVATION COMBINED NANOTECHNOLOGY ERI/SHS AND THE SYSTEM ER-2S

M. Poladashvili, G. Tavadze, G. Oniashvili, A. Khvadagiani,
Z. Aslamazashvili, G. Zakharov

Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Tbilisi, Georgia

The Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) and its variation, Electric Resonance Irradiation (ERI) SHS, developed by our team allows obtaining a unique combination compositions the synthesis of which is practically impossible by standard “ceramic nanotechnologies” or requires large expenses.

Combined ERI/SHS technology differs from its competitors by the following features:

- practically zero expenditures of energy
- simple and high efficiency production units;
- fast fabrication of high-efficiency equipment at minor expenses
- high efficiency of obtaining nano, micro, and sub-micron powders (WC, TiC)
- obtaining fine powders and compacted composites manufactures by using one and the same ERI device (in combination with SHS reactor and hydraulic press)

Proposed is the two-step energy-efficient process for obtaining nano-powders and composites. One of the components of the technology is a high-frequency irradiation original mini-system of electromagnetic resonance (the space occupied by the equipment does not exceed 1 m²). Power input is practically zero “ER-2S”.

Currently, economically and technologically profitable energy installation is the system “ER-2S” designed by us. (It is a developed version of the existing device “ER-1S”). In the sphere of the new materials synthesis its efficiency exceeds that of the laser or plasma installations by several tens of times.

The SHS-technology belongs to the so-called “high” technologies. The SHS is a high-temperature exothermic reaction which is propagating to the reaction powder system in the regime of the combustion wave or the heat blast.

In result high-cost produce of industrial designation is obtained: construction ceramic, superconducting hard and armor materials, etc. A high temperature (2000-3000°C) necessary for obtaining such combinations can be reached only at the expense of the reaction mixture chemical energy.

ERI is controlled by computer program, which provides total automation of this process.

Such a priority allows compatibility on other this type produce, which is in production worldwide. In the combined technological scheme the SHS function is a sharp decrease (40–100 times) of energy expenses necessary for obtaining the composite materials and a guarantee of the high quality characteristic of the SHS-produce.

The function of the mini-equipment “ER-2S” is the heating of the SHS-mixture up to the temperature 400–3000°C and the guarantee of the possibility of obtaining unique combination materials and manufactures.

The combined technology allows to carry out the synthesis of nano-powders and composite materials in the low-calorie powder systems. Due to the energy and technology restrictions, their receipt is either related to high material expenses or is not attainable for the current technological level.

CENTRIFUGAL METALLOTHERMIC SHS OF CAST Co–Cr–Mo ALLOY AND FORMATION OF ULTRAFINE GRAIN STRUCTURE BY PLASTIC DEFORMATION

V.N. Sanin¹, D.N. Ikornikov¹, V.I. Yukhvid¹, S.A. Bozhko³,
E.V. Golosov², Yu.R. Kolobov³

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

²The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

³Centre for Nanostructural Materials and Nanotechnologies BelSU, Belgorod, Russia

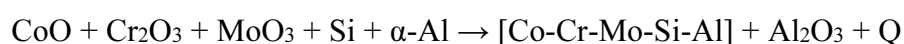
*e-mail: den@ism.ac.ru

Producing of refractory alloys based on multicomponent systems, which have a unique set of mechanical, chemical and physical properties, is a promising area of researches. However, industrial methods of obtaining such materials economically very costly because they require the use of sophisticated vacuum technology and high power consumption.

One of the most cost-effective ways to obtain refractory materials is a method that combines the SHS and metallothemy, later called SHS metallurgy [1, 2]. SHS metallurgy allows to obtain multicomponent alloys with homogeneously distributed components, but the formation of microstructure during the crystallization and cooling cannot be fully controlled. Often the structure of obtained ingot is heterogeneous and has a pronounced porosity in the surface layers that excludes the possibility of finish treatment.

Such structure significantly limits the use of SHS alloys and it requires an additional thermomechanical processing (TMP) to obtain a uniform sub microcrystalline or ultrafine-grained state in the material.

In this work, we explored Co-Cr-Mo alloy (Co; 28.0 Cr; 6.0 Mo; 1.0 Si; 0.5 Al) obtained by centrifugal casting through the SHS reaction:



where $\alpha\text{-Al}$ is selected based on the results of thermodynamic and actual analyze of composition of the alloy.

We used a previously obtained experience [3, 4] to achieve a significant structure refinement in the material synthesized by SHS-metallurgy method. Synthesized material was subjected to the deformation by rolling into rods.

In addition, synthesized cast alloy was investigated using SEM and XRD methods before (after SHS synthesis) and after TMP. As shown in Fig. 1, the alloy samples have single-phase and ultra-fine grain structure formed after TMP. Ultra fine grain structure formed during the processing of cast alloy has an average size of the structural elements about 500 nm.

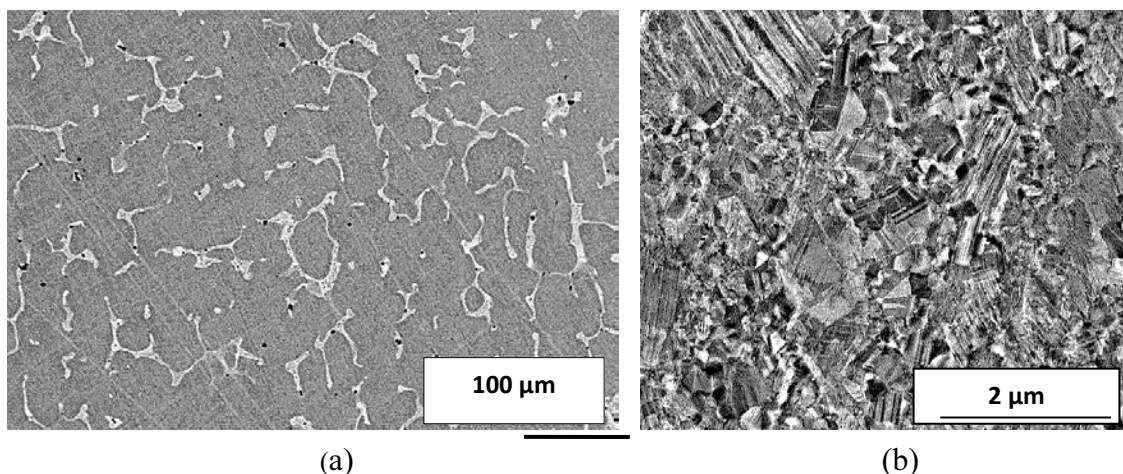


Fig. 1. Microstructure of SHS-synthesized alloy (a) and SHS-alloy after thermomechanical processing (b).

In this work we show that one of the effective ways to solve the problem of increase consumer properties of cast material products is the development of an integrated technology, which allow production of cast materials by combining the stage of SHS and the subsequent stage of thermomechanical processing.

- [1] A.G. Merzhanov. *Adv. Mater.* 4, 294–295 (1992).
- [2] V.I. Yukhvid. *Pure and Appl. Chem.* 64, 977–988 (1992).
- [3] M.B. Ivanov, A.V. Penkin, Yu.R. Kolobov, E.V. Golosov, D.A. Nechaenko, S.A. Bozhko. *Deformacija i razrushenie materialov.* 9, 13–18 (2010).
- [4] Yu.R. Kolobov. *Rossijskie nanotehnologii.*, nos. 11–12, 69–81 (2009).

SHS-PRODUCED CAST REFRACTORY Ni AND Ti ALUMINIDES AND Nb COMPOUNDS FOR REPROCESSING INTO MICRO GRANULES USED IN 3D ADDITIVE TECHNOLOGIES

V.N. Sanin¹, V.I. Yukhvid¹, D.E. Andreev¹, D.M. Ikornikov, E.A. Levashov²,
Yu.S. Pogozhev², M.I. Karpov³

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

² National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

³ Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*e-mail: svn@ism.ac.ru

The quest of new heat-resistant materials with improved service parameters is a key problem of modern materials science [1]. For implementation in aerospace industry, nuclear power engineering, and defense applications, most promising seem to be intermetallic alloys (IAs) [2] and metal matrix eutectic compositions (MMCs) based on refractory metals [3]. A main difficulty in designing the above materials is high sensitivity of their phase composition to the presence of alloying agents, impurities, process parameters, structural imperfections (e.g. liquation phenomena), sinterability, and ductility. The fabrication of complicated items by conventional methods including casting, machining, spark erosion, thermomechanical treatment is labor and material consuming process. The challenge here can be solve by the additive technology (AT). The most promising kind of AT is selective laser smelting that requires starting materials in the form of spherical granules (micro granules) with strictly defined size and morphology (spherical shape).

In this communication, we will present some recent results on the production of micro granules by combined use SHS metallurgy [4] and subsequent treatment including:

(1) electrovacuum remelting into an electrode for centrifugal plasma sputtering onto NiAl and TiAl alloys

(2) classification of SHS-produced Nb–NbC and Nb–NbSi composite powders and their spheritization (short-term plasma treatment)

Process-dependent parameters have been worked out and optimized. The details will be discussed at presentation including: testing of the roadmap for basic technological stages of SHS process for raw materials (precursors), formation of micro granular of the SHS precursors and the comparative data of the structural and phase composition study of raw materials and micro granules.

The overall view of thus prepared granules is shown in Fig. 1.

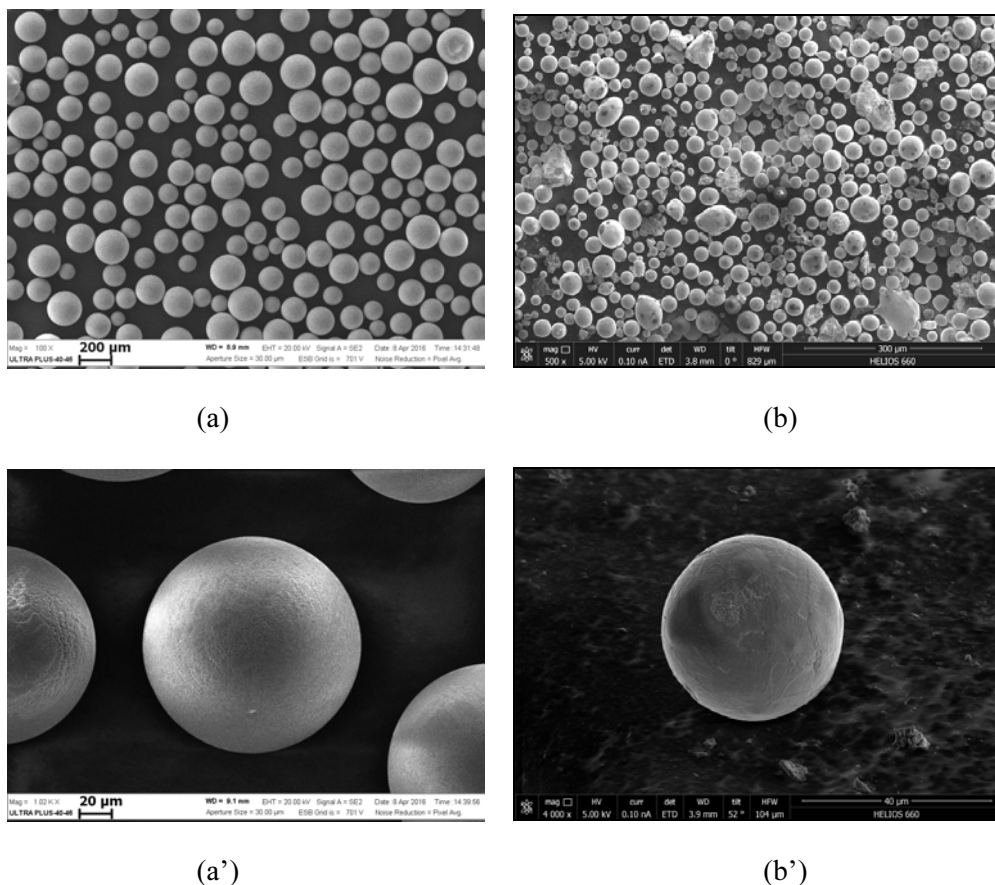


Fig. 1. Micro granules fabricated from SHS-produced powders: (a, a') NiAl alloy and (b, b') Nb–NbC composite.

This work was partially supported by the Russian Ministry for Education and Science in the framework of Federal Target Program on Priority Directions of R&D in 2014–2020 (agreement 14.578.21.0040, project RFMEFI57814X0040).

- [1] Reed, R.C., *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge–New York: Cambridge University Press, 2006.
- [2] L.Y. Sheng, J.T. Guo, H.Q. Ye, Microstructure and mechanical properties of NiAl–Cr(Mo)/Nb eutectic alloy prepared by injection-casting, *Mater. Design*, 2009, vol. 30, no. 4, pp. 964–969.
- [3] Drawin S., The European ULTIMAT project: Properties of new Mo and Nb silicide based materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2009, vol. 1128.
- [4] V.N. Sanin, D.M. Ikornikov, D.E. Andreev, V.I. Yuxhvid, Centrifugal SHS metallurgy of nickel aluminide based eutectic alloys, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 2014, vol. 55, no. 6, pp. 613–619.

STRUCTURAL INVESTIGATION OF Co- AND Ni-BASED CAST ALLOYS OBTAINED BY COMBINED USE OF SHS AND REMELTING

V.V. Sanin¹, Yu.A. Anikin¹, V.I. Yukhvid², M.R. Filonov¹

¹ National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

² Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

e-mail: sanin@misis.ru

Heat-resistant high alloys of Ni, Co, and Fe find their application in components for turbines, rockets, and heat exchangers operating in the range 700–1100°C. Efforts on the design of new alloys and elaboration of new processes for their production are ever in progress. Nevertheless, metallurgical approach (molding) to industrial-scale fabrication of machine parts from such alloys still remains prevalent. Modern production of components from the superalloys by casting generally includes the step of producing cold-charged materials (CCMs) with regulated chemical composition and microstructure and casting the products directly to predetermined shape.

The quality and technology of smelting CCMs can have a significant impact on the parameters of casting technology and properties of the final products.

Marked advance in service parameters of final components can be achieved by using the following approach to manufacturing cast materials: (1) synthesis of cast CCMs by centrifugal SHS [1–3] and (2) their remelting under reduced pressure or in an inert atmosphere followed by casting into a mold with desired geometry.

SHS process was performed at centrifugal accelerations $a = 10\text{--}400$ g. In this way, we expected to (a) improve the yield of target product, (b) remove gaseous byproducts, (c) diminish the grain size in the product, and (d) make product structure more uniform. Thus synthesized CCMs exhibited a uniform distribution of the elements over the entire ingot. Experiments were performed the following two composites: (i) Co alloyed with Nb, Cr, Mo, W, Al, and C (alloy I) and (ii) Ni alloyed with Al, Cr, Mo, Mn, Hf, and B (alloy II).

The influence of CCMs remelting temperature on the phase composition and microstructure of resultant materials was determined by using a VIK-VMR apparatus as described elsewhere [4].

Remelting CCMs was carried out at 1500, 1600, and 1700°C. The results of sample microstructure investigation are exemplified in Fig. 1. An increase in remelting temperature is seen to markedly change the microstructure of the alloys under study. Similarly, studies have been made for the system Ni-base (alloy II).

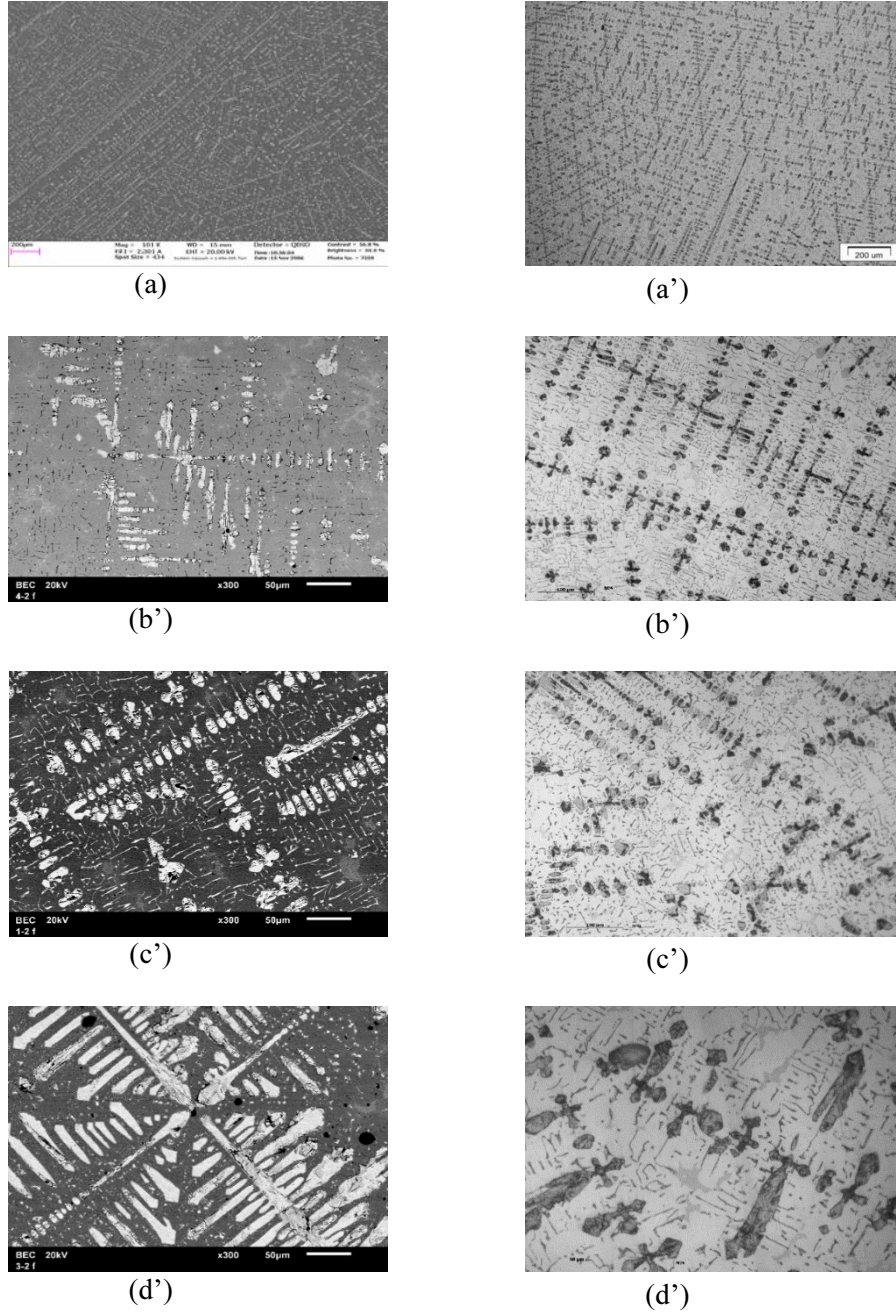


Fig. 1. SEM images of alloy I: SHS-produced (a, a') and after remelting at 1500 (b, b'), 1600 (c, c') and 1700°C (d, d').

A Co-based high alloy doped with Nb, Cr, Mo, W, Al, and C was produced by centrifugal SHS. And also NiAl-based high alloy doped with Mo, Cr, and B was produced by centrifugal SHS in atmospheric air. We explored the influence of remelting at temperatures above its melting point on its structural heredity. Induction remelting in vacuum at temperatures exceeding the melting point by more than 100°C was found to markedly enlarge the size structural constituents and lead to liquation. Our results can be expected to provide a technological background for a new cost-effective two-stage

process: (a) SHS fabrication of refractory alloys with a desired composition and (b) their metallurgical reprocessing into ingots of appropriate configuration.

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

- [1] V.I. Yuxhvid, V.N. Sanin, A.G. Merzhanov, The influence of high artificial gravity on SHS processes, in *Processing by Centrifugation*, L.L. Regel, W.R. Wilcox, Eds., Amsterdam: Kluwer Academic, 2001. pp. 185–200.
- [2] V. I. Yuxhvid, D. E. Andreev, V. N. Sanin, Zh. A. Sentyurina, Yu. S. Pogozhev, and E. A. Levashov. Centrifugal SHS of cast Ti–Al–Nb–Cr Alloys. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 177–181.
- [3] V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov, V. Yuxhvid, Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting–SHS process, *Open Journal of Metal*, vol. 3 no. 2B, 2013, pp. 12–24. doi: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003
- [4] M.R. Filonov, Yu.A. Anikin, Yu.B. Levin. *The Theoretical Basis of the Production of Amorphous and Nanocrystalline Alloys by Rapid Quenching*, Moscow: Izd. MISiS, 2006 (in Russian).

GLASS FORMATION AND CRYSTALLIZATION OF Cu–Ti ALLOY DURING HIGH-ENERGY BALL MILLING

N.F. Shkodich¹, A.S. Rogachev^{1,2}, S.G. Vadchenko^{1,2}, I.D. Kovalev¹, A.A. Nepapushev²

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

²National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

e-mail: rogachev@ism.ac.ru

Metallic glasses, or amorphous metals, are novel engineering alloys in which the structure is not crystalline (as it is in most metals), but rather is disordered. They possess unique combination of properties that cannot be attained in the crystalline materials. They are high mechanical strength, corrosion and radiative resistance, specific electrical and magnetic properties. It explains growing interest in scientific research of the amorphous structures formation and its transition into crystalline state and broad applications of the amorphous materials in contemporary industrial technologies.

In the present research, we studied the formation of amorphous Cu–Ti alloy during high-energy ball milling (HEBM) for $\tau = 1\text{--}30$ min and its amorphous to crystalline transition. The samples of milled powder were characterized by X-ray and electron diffractions, high-resolution SEM/EDS, high-resolution TEM and differential scanning calorimetry.

The structure of the initial powder mixture undergoes a substantial evolution during the HEBM processing. A set of randomly distributed particles of starting Cu–Ti powder mixture was found to form a layered structure during first minutes of mechanical treatment. With increasing milling time, we observed complete destruction of the layered structure and formation of a relatively uniform Cu–Ti structure. While the unprocessed Cu–Cr mixture exhibited strong and narrow diffraction peaks of Cu and Ti, the HEBM resulted in gradual broadening of the diffraction peaks accompanied by a decrease in their intensity. Solid state amorphization of Cu–Ti alloy powder was achieved at $\tau = 20$ min ($\sim 93\%$ content of amorphous phase). HRTEM images of amorphous Cu–Ti powders show that material consists of amorphous matrix with small amount of nanocrystalline inclusions with a size of 2–8 nm.

Amorphous to crystalline transition in Cu–Ti powder mixture was observed in the temperature range of 336–369°C, the heat effect of reaction was 79.8 J g⁻¹.

The results may turn useful for designing amorphous bulk materials with unique combination of properties.

This work was financially supported by Russian Science Foundation (project 16-13-10431).

REACTIVE NANOCOMPOSITES: SURFACE CONTACT AREA AND ACTIVATION ENERGY OF Ni-Al

C.E. Shuck and A.S. Mukasyan

University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA

e-mail: cshuck@nd.edu

Reactive nanocomposites (RNCs) are a class of high energy density systems that are safe and can be rapidly converted to usable forms of energy. They are fully dense materials that contain all necessary reactants within individual chemical cells and can be utilized in any environment. RNCs, as a class, include combustion synthesis, including intermetallic and thermite reactions. Ni–Al nanocomposites produced through high-energy ball milling (HEBM) undergo self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reactions at increasingly low temperatures, with increased reactivity. The Ni–Al system is widely used as a model for gasless high energy density material. It was shown that HEBM affects the activation energy, ignition temperature, propagation velocity, and autoignition delay time, however, there have been no studies that quantitatively relate the HEBM-produced internal structure and the observed properties.

Experimental datasets from Ni/Al composite particles of each investigated HEBM time are collected using a combination focused ion beam and scanning electron microscope until statistical convergence is reached (Figs. 1a and b). Each dataset is digitized using 3D reconstruction software and analyzed using distance-ordered thinning algorithms combined with the determined diffusive distance maps (Figs. 1c and d). Using the 3D reconstructions, accurate analysis relating to diffusive layer thickness of both Ni and Al, surface area contact between reactants, along with a multitude of other nanostructural features can be determined.

Additionally, to study the reaction kinetics, the electrothermal explosion method (ETE) was used to study the reaction kinetics. This technique utilizes rapid Joule-preheating until ignition. The resulting time-temperature profile is analyzed, allowing for the activation energy (E_a) and pre-exponential factor (k_0) to be extracted. Combining the quantitative nanostructural data, an accurate relationship was determined that relates E_a to the surface area contact (Fig. 2). This, for

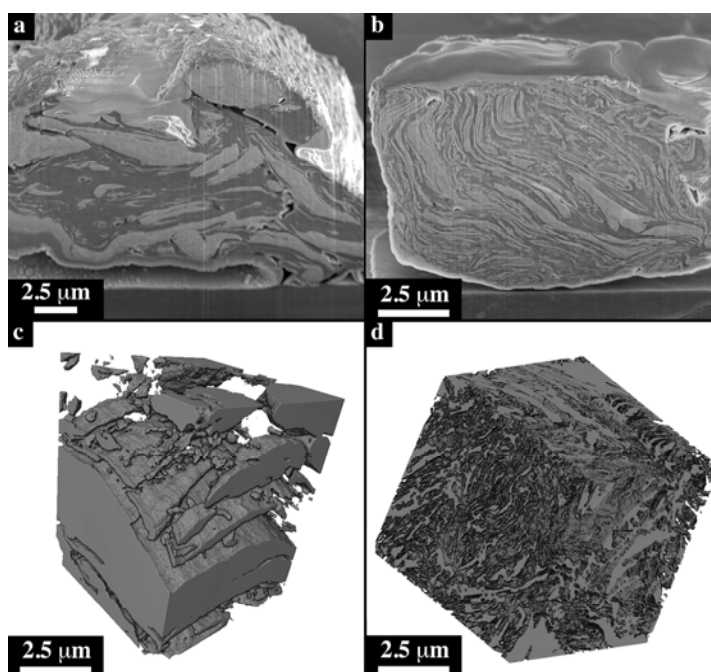


Figure 1.

the first time, shows that the reaction kinetics can be directly controlled through mechanical processing steps. Additionally, it gives insights into the fact that this is not a truly intrinsic activation energy, but is instead an effective activation energy (E_{ef}).

Using this experimental correlation, it is possible to more fundamentally understand the reaction kinetics and the processes that contribute to them. Considering that in solid

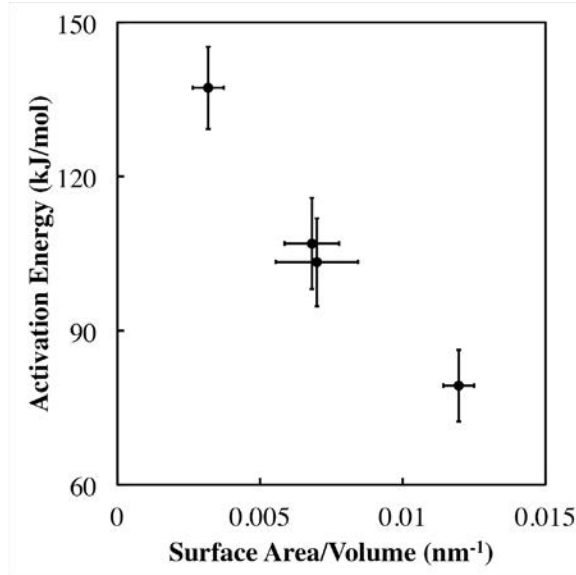


Figure 2.

state reactions, namely all SHS reactions, there are two possible limiting steps for the reaction. The first is the diffusion rate and the second is the reaction rate. Using the extracted kinetic parameters, E_{ef} and k_0 , in conjunction with the structural parameters, it is possible to understand the trends that are observed. Furthermore, this work highlights the importance of determining structural kinetics in relation to the observed kinetics, without proper understanding of the structure, correct interpretation of the data is impossible.

SPRAY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF METAL AND METAL OXIDE MICROSPHERES

G.V. Trusov ^{1,3}, A.B. Tarasov ², S.I. Roslyakov ³, A.S. Rogachev ^{1,3}, A.S. Mukasyan ⁴

¹Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences RAS,
Chernogolovka, Russia

²Moscow State University, Moscow, Russia

³National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

⁴University of Notre Dame, USA

e-mail: german.v.trusov@gmail.com

Pure metal and metal oxide nanoparticles are most demanded materials for scientific and industrial applications. They are widely used also in different forms and modifications as pigments, conducting paints, catalysts, magnetic recording media, for medical purposes in magnetothermia etc [1]. Although many different approaches are developed to obtain such nanoparticles with required properties, any new technique allowing a direct synthesis of single-phase nanomaterials still attracts a significant attention.

As it has been shown, a "solution combustion" technique (SCS) is one of the most promising candidates for production of different magnetic pure metal and oxide materials with controllable properties, like iron oxides [2] or pure nickel. The method is based on the usage of highly exothermic self-sustained redox reactions between metal nitrates and organic "fuels", which are mixed on a molecular level in aqueous solution. Heating of reaction solution leads to water evaporation and formation of a homogeneous reactive mixture, followed by reaction initiation with rapid heat release. The intensive adiabatic self-heating of the environment and appearance of a great amount of gaseous products facilitates the formation of oxide or even pure metal nanocrystalline aggregates. The further development of the method requires overcoming aggregation of resulting nanoparticles.

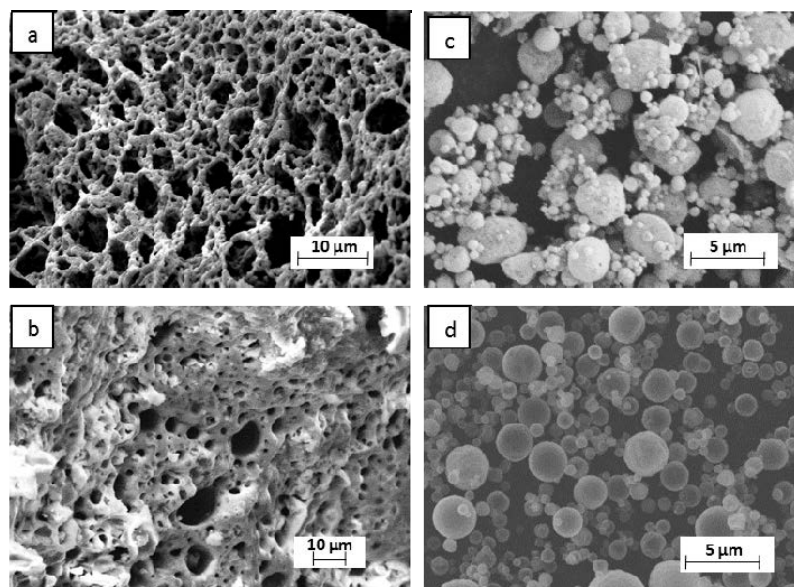


Fig. 1. SEM images of the pure nickel (a and c), copper oxide (b and d) obtained via convention SCS (a, b) and Solution Combustion in Aqueous Aerosols (c, d) techniques.

In present work, we have developed the solution-combustion reaction in the individual microsize droplets of ultrasonic-generated aerosols using an oxidizer and fuel, namely iron, nickel and copper nitrates and glycine. An aqueous reaction solutions were nebulized in a preheated to 400–800°C quartz tube furnace using ambient air or argon as a carrier gas to produce well dispersed powders with magnetic properties. Phase composition, morphology and optical properties of resulted powders were studied by XRD, SEM, TEM and BET techniques. All powders were found to contain metal or metal oxide phases depending on synthetic conditions and consisted of non-aggregated hollow microsize spheres with a complex internal structure. All oxide products demonstrated high values of specific surface area. Based on the obtained results, the possible reaction mechanism was proposed what could help to develop the synthetic conditions for direct synthesis of other metal and oxide materials.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (joint Russia–Belarus project 15-53-04066).

- [1] Daniel L.F., Colby A.F., *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press, 2001, p. 352.
- [2] K. Deshpand, A. Mukasyan, A. Varma, Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties, *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 4896.

HIGHLY POROUS METALLIC MATERIALS OBTAINED FROM NICKEL HOLLOW MICROSPHERES BY SPARK PLASMA SINTERING

G.V. Trusov^{1,3}, A.B. Tarasov², D.O. Moskovskih³, A.S. Rogachev^{1,3}, A.S. Mukasyan⁴

¹ Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences RAS,
Chernogolovka, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

⁴ University of Notre Dame, USA

e-mail: german.v.trusov@gmail.com

Nickel oxides are most demanded oxide materials for scientific and industrial applications. They are widely used in different forms and modifications as catalysts, magnetic materials, for medical purposes [1]. Although many different approaches are developed to obtain nickel with required properties, any new technique allowing a direct synthesis of single-phase materials still attracts a big attention.

As it has been shown recently, a "solution combustion" technique is one of the most promising candidate for production of nickel with controllable properties [2]. The method is based on the usage of highly exothermic self-sustained redox reactions between metal nitrates and organic "fuels", which are mixed on a molecular level in aqueous solution. Heating of reaction solution leads to water evaporation and formation of a homogeneous reactive mixture, followed by reaction initiation with rapid heat release. The intensive adiabatic self-heating of the environment and appearance of a great amount of gaseous products facilitates the formation of oxide nanocrystalline aggregates. The further development of the method requires to overcome aggregation of resulted nanoparticles.

In present work, we have developed the solution combustion reaction in the individual micron-size droplets of ultrasounic - generated aerosols using an oxidizer and fuel, namely nickel nitrate and glycine. An aqueous reaction solution was nebulized in a preheated to 800°C quartz tube furnace to produce gray powder depending on preparation temperature and aerosol flow velocity. Phase composition, morphology and optical properties of resulted powders were studied by XRD, SEM, TEM and BET techniques. The magnetic powder obtained at high temperatures or low flow velocity was found to be a well crystalline single-phase nickel. Powder consisted of non-aggregated hollow micron - sized spheres with a complex internal structure. All oxide products demonstrated high values of specific surface area.

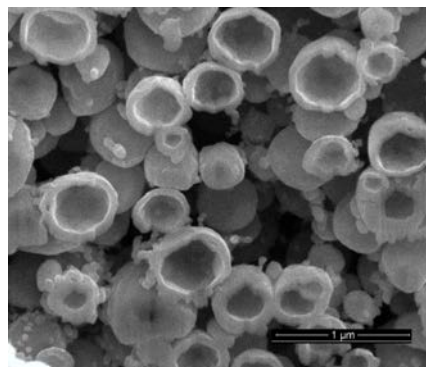


Fig. 1. SEM images of the sintered nickel microspheres obtained by spark plasma sintering (SPS) without pressure.

Metallic porous materials on the basis of fine nickel powders are used as an insulating material in the thermal protection systems (TPS) on reusable carrier rocket. Outer cover of the carrier rocket made from such porous materials increases its thermal protection system from the aerodynamic surface heating to the temperatures up to 1000°C.

To obtain such a new material, synthesized nickel powder sinters to create a cellular structure (Fig. 1) of metal microspheres in which instead of intercrystalline volumetric macropore perform internal cavity of the microspheres, the shell of which are connected by a necks due to the sintering process. Thermal conductivity measurement results shows that metal the samples sintered from the nanothin-walled nickel microspheres have an extremely low thermal conductivity, which proves their use as materials for thermal protection.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (joint Russia–Belarus project no. 15-53-04066).

- [1] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008, 12 (3), pp. 44–50.
- [2] K. Manukyan, Allison Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A. Rogachev, Eduardo E. Wolf, and A. Mukasyan, Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: Mechanistic studies, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117 (46), pp. 24417–24427.

APPLICATION OF METALLOTHERMIC REDUCTION: METALLIC ANTIMONY PRODUCTION

O. Yücel¹, S. P. Başağ¹, A. Turan²

¹Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

²Yalova University, Yalova, Turkey

e-mail: yucel@itu.edu.tr

Antimony is a metalloid with an atomic number of 51. It is found in over 100 mineral species and found in nature mainly as a sulfide mineral stibnite (Sb_2S_3). Antimony is a lustrous grey metal that has a Mohs Scale Hardness of 3. This metalloid exists in two forms; metallic antimony is bright, silvery, hard and brittle, nonmetallic form is a grey powder. Antimony has poor electric and heat conduction. It is not attacked by dilute acid or by alkalis and stable in dry air [1–4].

Several production methods can be used for antimony production such as gasification and reduction method, electrolyte method and Niederschlag Process [1, 5]. In the Niederschlag Process, stibnite can be directly reduced with metallic iron and a slight amount of carbon (to soften the bonds) in reverbetory type furnaces or blast furnaces. Niederschlag Process is candidate to be the most economic production method for antimony production if the process can be optimized to work with high metallization ratios. In this method antimony can reduced in one step. Sulphur is decomposed from stibnite and interacts with iron then a matte phase, mainly consists of FeS , is obtained over the metallic antimony. The main reactions of Niederschlag Process are shown with Equation (1) and Equation (2) [5].



Reduction reaction starts over 1100°C . Various flux materials can be used for the process, such as silica (SiO_2), sodium borax decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), calcium carbonate (CaCO_3), glauber salt or NaHCO_3 to avoid metal losses. System has FeS – Na_2S founded liquid matte phase and a metallic antimony phase is underneath the matte phase [5].

In this study, the parameters of metallic Sb production from Sb_2S_3 concentrate (Table 1), which was obtained in Etibakır A.Ş. Emirli Mine, were investigated by using Niederschlag Process. Dry concentrate was mixed with borax, sodium carbonate and SiO_2 as flux materials and iron as reductant. Used flux ratios were 10.5% for borax, 20.1% for sodium carbonate and 10.5% for SiO_2 (flux/ Sb_2S_3 concentrate, %). Experiments were conducted with various iron reductant ratios and refractory acidity ratios. The all experiments were conducted in an electrical resistant furnace at 1100°C for process duration of 60 minutes. Duration and temperature were fixed for all experimental sets.

Table 1. Chemical composition of stibnite concentrate (wt %).

Sb	S	Fe	Pb	Sn	Al	As	SiO ₂
68.67	27.11	1.08	0.14	0.12	0.08	0.08	0.14

In the experiment which was conducted in the crucible having an acidity ratio of 3.2 and with the addition of 100% stoichiometric Fe had the highest metal recovery ratio was calculated as 79.25% (Fig. 1, Fig. 2). It was also determined that the lost amount of antimony was collected in the dust collector of furnace in the form of Sb₂O₃ during the experiments.

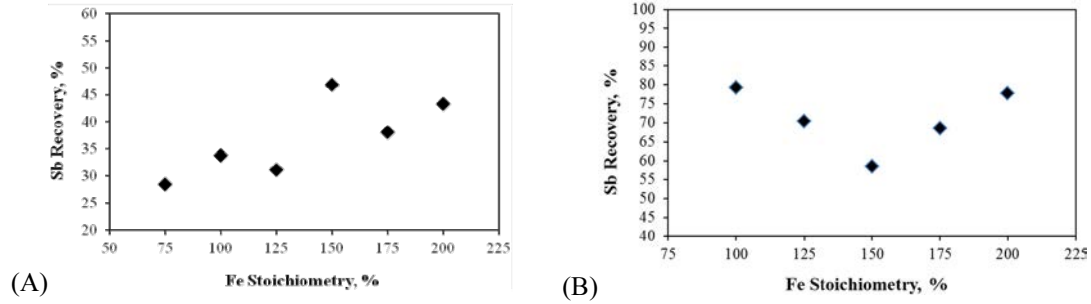


Fig. 1. Sb recovery ratios with increasing Fe stoichiometries: (A) for 1.4 crucible acidity ratio and (B) for 3.2 crucible acidity ratio.

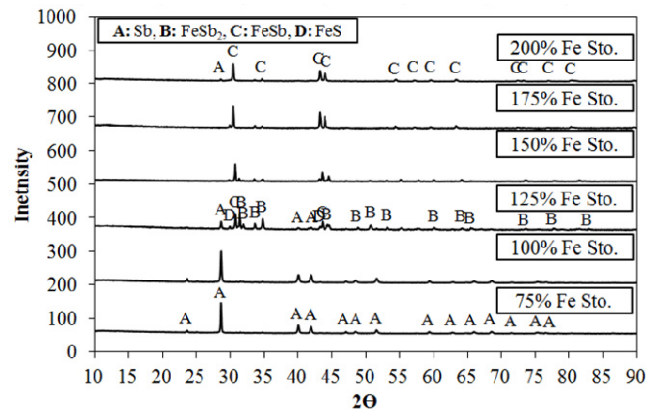


Fig. 2. XRD patterns of metallic phases obtained with increasing Fe stoichiometry for 3.2 crucible acidity ratio (wt.%).

- [1] K. Hanusch, K.A. Herbst, G. Rose, H.U. Wolf, Antimony, in: *Handbook of Extractive Metallurgy*, F. Habashi, Eds., vol. II, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [2] C.G. Anderson, *Chemie der Erde*, 72 (4) (2012) 3–8.
- [3] S.C. Grund, K. Hanusch, H.J. Breuning, H.U. Wolf, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [4] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*, Oxford (UK): Oxford University Press, 2002.
- [5] F.Y. Bor, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri*, Volume II, Istanbul: İTÜ Matbaası, 1989.

TOWARD NEW APPROACHES IN STUDY OF THE INITIATORY REACTIVITY OF NITRAMINES

S. Zeman¹, N. Liu², M. Jungová¹

¹Institute of Energetic Materials, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

²Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, Shaanxi, China

e-mail: svatopluk.zeman@upce.cz

In the literature about sensitivity of energetic materials (EMs) it almost looks as if only the impact one exists [1]. Extemporary short intermolecular distances of nitro groups in the crystal lattice of polyniro compounds led of our colleague Pavel Vávra towards invocation of activities in the research of free spaces in crystals, ΔV , of EMs and of their influence on impact sensitivity of the mentioned materials [2, 3]. However, this influence was not confronted with molecular structure [1, 4] and it was stated also that increasing of the ΔV values should evoke increasing of sensitivity [4]. We have decided to check up of the said influence in light of the molecular-structural similarity in nitramines and not only for impact but also for their friction, electric spark and thermal sensitiveness.

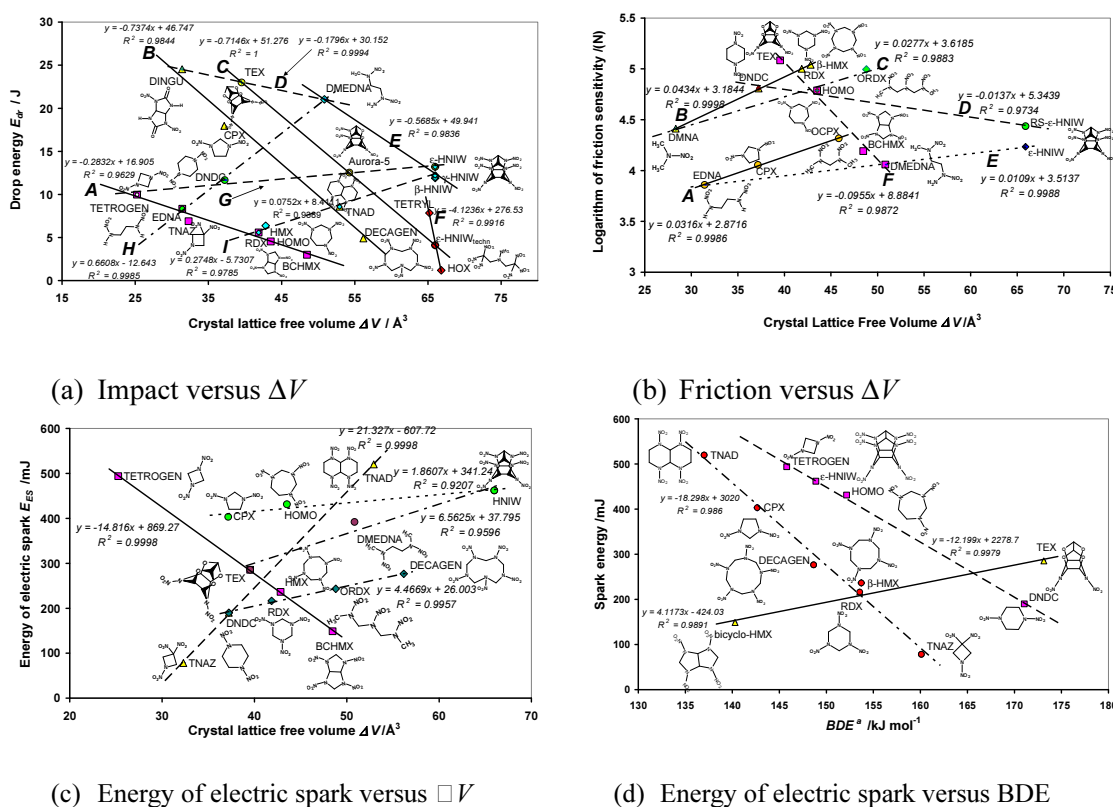
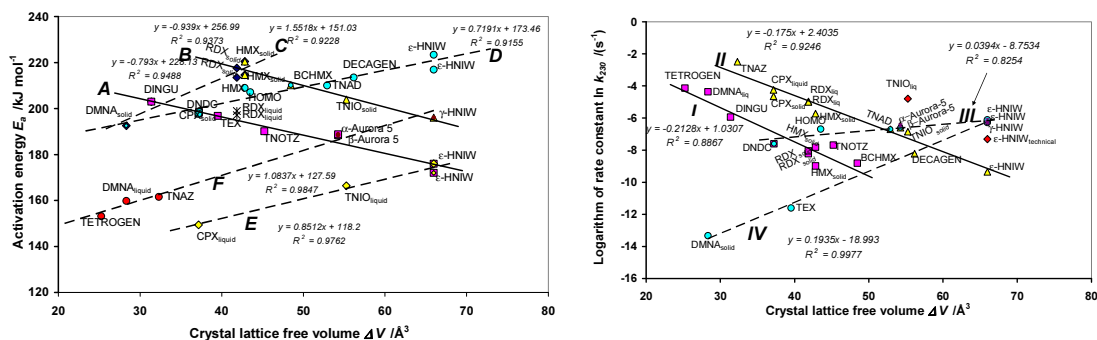


Fig. 1. Molecular-structural similarity in the relations “sensitivity– ΔV values” for: (a) impact, (b) friction, (c) electric spark and for those versus bond dissociation energy.



(a) Activation energies versus ΔV

(b) Rate constants of thermolysis versus ΔV

Fig. 2. Molecular-structural similarity in the relations between characteristics of the nitramines thermal decomposition and the ΔV values.

The relationships between sensitiveness and the crystal lattice free space per molecule, ΔV , in the nitramines crystals is described by equations which are divided into a number of sub-relationships, each from them with a strong limitation by the molecular-structural characteristics of such compounds. With exception of the impact sensitivity, increasing ΔV values are leading mostly to decreasing of initiatory reactivity of the nitramines studied. Several little exceptions from the mentioned trends have own analogues in other relationships of sensitivity, for example “spark energies – bond dissociation energies” [Figs. 1(c) versus 1(d) - here a straight line BCHMX-TEX] or in the case of Fig. 1(a) for relation “impact sensitivity – volume heat of explosion” [1]. The found relationships for the impact and friction sensitivities confirm the disorder in distribution of the forces in the crystal lattice of the “common” quality of ϵ -2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaza-isowurtzitane (CL-20), in comparison with its RS (reduced sensitivity) or chemically pure analogue; these relationships allow also to speculate, which nitro groups in the CL-20 molecule might have a main participation in the intermolecular interactions for its particular kind.

- [1] S. Zeman, M. Jungova, Sensitivity and performance of energetic materials, *Propellants, Explosives Pyrotechnics* 2016, Vol. 41, No. 3, pp. 426–451.
- [2] M. Pospíšil, P. Vávra, M.C. Concha, J.S. Murray, P. Politzer, A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds, *Journal of Molecular Modeling* 2010, Vol. 16, No. 5, pp. 895–901.
- [3] M. Pospíšil, P. Vávra, M.C. Concha, J.S. Murray, P. Politzer P., Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell, *Journal of Molecular Modeling* 2011, Vol. 17, No. 10, pp. 2569–2574.
- [4] P. Politzer, J.S. Murray, Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space, *Journal of Molecular Modeling* 2014, Vol. 20, p. 2223.

ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

В.В. Азатян, В.М. Прокопенко, С.К. Абрамов, В.А. Петухов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: azatyan@ism.ac.ru

Результаты относятся к решению фундаментальной научно-технической проблемы управления горением и взрывом метано-воздушных смесей. Практически, до настоящего времени, горение метана рассматривается на базе межмолекулярных реакций [1–4]. В численных расчетах, с учетом сотен реакций, роль цепного механизма не рассматривается. В свое время мы обратили внимание на то, что межмолекулярные реакции протекают крайне медленно и не могут обеспечить даже саморазогрев. В предыдущих работах авторами показано, что цепной механизм не только важен, но и является единственным механизмом горения метана. Получили объяснения все закономерности, не находившие ранее объяснения и, в первую очередь, сам факт протекания горения.

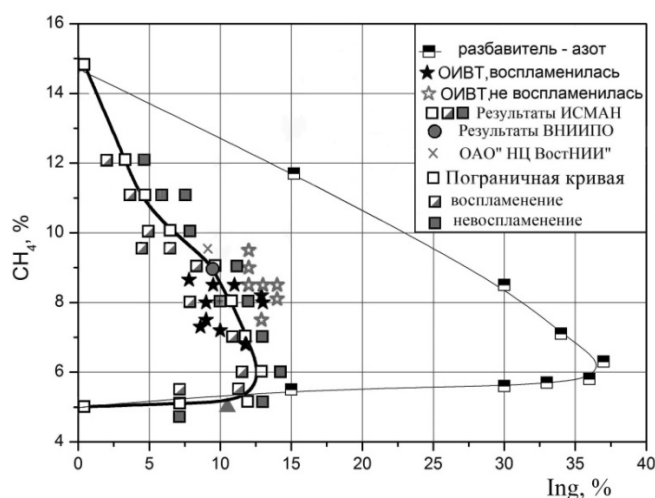


Рис. 1 Результаты испытаний предложенного ИСМАН ингибитора – трифторметана на концентрационные пределы горения метано-воздушных смесей

На Рис. 1 представлены результаты испытаний ингибитора, которые проводились: в ИСМАН, ОИВТ РАН, ВНИИПО МЧС и «НЦ ВостНИИ». Все данные зафиксированы в протоколах, подписанных членами межведомственных комиссий. Горение проводилось в объемах разной формы и размеров от 4 м³ до 43 м³ в статических и струевых условиях. Методики описаны в протоколах. Воспламенение инициировалось искрой (более 3,2 Дж) или взрывателем (150 г тротилового эквивалента).

Ингибитор экологически безвреден и нормативными документами уже признан пожаро-тушащим средством.

Серым цветом и белыми значками обозначены концентрации, при которых инициирующий импульс **не** приводил к возгоранию. Значки черные и окрашенные двойным цветом (серым и белым) соответствуют возгоранию. Видно, что ингибитор, взятый в нужной концентрации, количественно воспроизводимо предотвращает возгорание смесей всех составов от нижнего до верхнего предела. По всем представленным испытаниям область горения четко отделена от области не горения.

В ИСМАН и в ВНИИПО перед комиссиями был испытан (в объеме 4м³) также новый ингибирующий состав, основанный на развитой нами теории явления синергизма, в котором необходимая концентрация ингибитора **существенно** меньше. Эти данные представлены на Рис. 2.

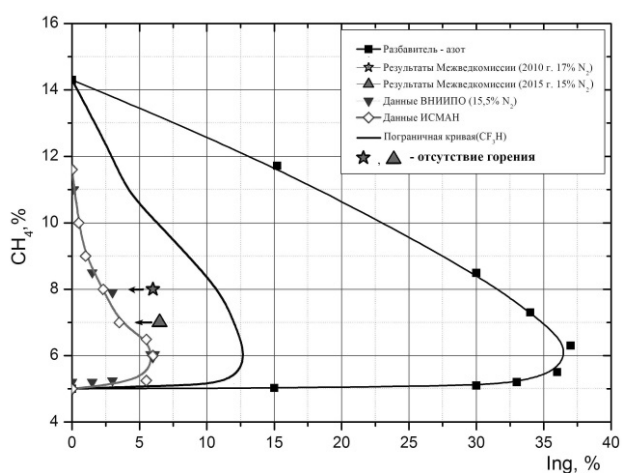


Рис. 2. Результаты испытаний комбинированного ингибитора с добавками азота.

Проводятся работы по внедрению метода на шахтах.

- [1] Франк- Каменецкий Д.А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, М.: Наука, 1987.
- [2] Бабкин В.С., Диссертация д-ра физ.-мат. наук, ИХФ РАН, 1993.
- [3] Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г., *Теория горения и взрыва*, 2012. М.: Юрайт.
- [4] Девисилов В.А., Дроздов Г.И., Тимофеева С.С., *Теория горения и взрыва*, М.: Форум, 2012.

ЦЕПНО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

В.В. Азатян, А.Г. Мержанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: azatyan@ism.ac.ru

Большие скорости реакций и их специфическая, очень сильная температурная зависимость, присущая цепным реакциям, обеспечивают переход горения газов во взрыв, отличающийся от обычного воспламенения несравненно большей интенсивностью и характеристическим временем меньшим, чем время теплоотвода из очага горения. Возникающая ударная волна распространяется по еще несгоревшему газу со сверхзвуковой скоростью в этой среде.

Условия перехода процесса от режима горения без взрыва в режим взрыва имеют критический характер.

Взрыв проявляет все закономерности, присущие цепным процессам и, в том числе, поддается управлению путем варьирования скоростей размножения и гибели активных промежуточных частиц с помощью малых присадок определенного типа соединений. Традиционные же представления о тепловом горении не объясняют наблюдаемых закономерностей. При прерывании цепной лавины взрыв прекращается. Отсюда и название явления: цепно-тепловой взрыв. Рассматриваются условия и проявления вырождения взрыва.

Выводы из теории иллюстрируются на примерах горения водорода, синтез газа и гидразина в широкой области начальных давлений, в том числе данными по предотвращению перехода дефлаграционного горения во взрыв в двигателе внутреннего сгорания и в детонацию в прямоточном воздушно-реактивном двигателе.

К ТЕОРИИ ЭСТАФЕТНОГО ГОРЕНИЯ: ГОРЕНИЕ СПИРАЛИ

А.П. Алдушин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: analdushin@mail.ru

В работах [1–3] была предложена теория эстафетного горения применительно к простейшей модели гетерогенной среды из линейной цепочки отдельных реагирующих элементов (частиц), обменивающихся теплом. Более сложная модель гетерогенной среды рассмотрена в [4], где экспериментально изучалось распространение волны твердофазной реакции вдоль нити, свернутой в спираль. В данной системе имеет место как кондуктивный перенос тепла вдоль нити, так и эстафетный теплообмен между витками спирали. Такая система представляет методический интерес, поскольку позволяет проследить взаимодействие кондуктивного и эстафетного механизмов распространения твердого пламени. Помимо методического, существует практический аспект интереса к системе спиральной конфигурации, связанный с вопросом о возможности целенаправленного повышения температуры в зоне реакции, что особенно актуально для слабо калорийных СВС систем. Для прямой нити, в которой тепловое взаимодействие осуществляется лишь между ближайшими соседями вдоль нити, температура в стационарной волне не может превышать термодинамического значения. В случае спиральной конфигурации теплообмен происходит не только с ближними, но и с дальними соседями, в результате чего происходит прямая перекачка энергии продуктов несгоревшим участкам нити, что может приводить к повышению температуры в волне выше термодинамической.

В настоящей работе проведен теоретический анализ распространения твердого пламени по спирали. Результаты анализа качественно соответствуют данным экспериментального исследования [4] горения циркониевой проволоки, свернутой в спираль. Как в опытах, так и в расчетах, обнаружены два различных режима горения – квазикондуктивный и псевдоспиновый, различающиеся структурой волны пламени и механизмом распространения. При квазикондуктивном режиме структура волны идентична структуре пламени прямой нити. Температура продуктов соответствует адиабатической температуре сгорания вещества T_a . Эстафетная передача тепла может быть учтена путем введения эффективного коэффициента теплопроводности. Последний увеличивается вместе с длиной витка и ростом интенсивности эстафетного теплообмена (A). Соответственно растут скорость волны и ширина зоны горения. Квазиспиновый (по терминологии [4]) режим характеризуется формированием очага реакции с температурами, превышающими термодинамическое значение T_a . Величина перегрева Δ_T растет вместе с длиной витка. Зависимость $\Delta_T(A)$ имеет немонотонный характер. Максимальный сверхадиабатический эффект достигается в относительно узком интервале значений коэффициента меж-

виткового теплообмена. Простота и эффективность управления процессом горения путем изменения шага и длины витка спирали оправдывает более широкие и глубокие исследования в этом направлении.

- [1] Вадченко С.Г., Мержанов А.Г., Гетерогенная модель распространения пламени, *ДАН*, 1997, т.152, №4, сс.487–489.
- [2] Мержанов А.Г., Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе, *ДАН*, 1997, т. 353, №4, сс. 504–507.
- [3] Рогачев А.С., Мержанов А.Г., К теории распространения волны горения в гетерогенных средах, *ДАН*, 1999, т. 365. №6, сс. 788–791.
- [4] Вадченко С.Г., Квазигомогенный и псевдоспиновый режимы горения циркониевых проволок в воздухе., *ФГВ*, 2003, т.35, №1, сс.1–5.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

М.И. Алымов¹, А.В. Галахов², В.А. Зеленский², Л.В. Коваленко², И.В. Трегубова²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

²Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия

e-mail: alymov.mi@gmail.com

Существующая на сегодняшний день технология получения изделий из прозрачной поликристаллической керамики включает в себя высокотемпературный твердофазный синтез порошков, их формование и спекание. Порошки, получаемые методом высокотемпературного твердофазного синтеза, характеризуются высокой дисперсностью, поэтому их спекание возможно только под давлением при высокой температуре. Технология горячего прессования накладывает ограничения на форму получаемых изделий, имеет низкую производительность и экономическую эффективность.

Нами показана возможность применения более эффективного метода синтеза порошков, отличающихся от используемых сегодня более высокой дисперсностью. Мелкие порошки дадут возможность получать прозрачную керамику спеканием без применения давления.

Мы предлагаем использовать метод получения порошков, основанный на явлении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Наши исследования были сосредоточены на изучении пиролизического метода синтеза на базе недорогих неорганических компонентов, а именно нитрат гидрат алюминия – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и азотсодержащее соединение глицин (аминоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). По результатам экспериментальных исследований был выявлен механизм синтеза оксинитрида алюминия, который протекает в три этапа. На первом этапе в результате экзотермической реакции в обезвоженном геле формируется аморфный прекурсор, содержащий атомы алюминия, кислорода и азота и углерода в необходимой пропорции. Для кристаллизации этого прекурсора выявлена оптимальная температура – 750°C и оптимальная атмосфера – газообразный аммиак – второй этап синтеза. Полученный после второго этапа прекурсор содержал много остаточной аморфной фазы, на содержание которой продолжительность выдержки в аммиаке влияет слабо. Поэтому этот прекурсор подвергали дополнительному обжигу (закреплению) в атмосфере азота при температуре 1300°C . На этом третьем этапе синтеза благодаря присутствию углерода (продукт разложения органики – глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) реализуется карботермальный процесс, когда из системы удаляется излишний кислород путем образования CO . Кроме того на этом этапе полностью завершается кристаллизация собственно оксинитрида алюминия. В результате проведенных исследований установлены оптимальные концентрационные, временные и температурные области проведения процесса для реализации максимально выхода продукта.

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

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ВОЛЬФРАМА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

М.И. Алымов, С.Г. Вадченко, И.В. Сайков, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: alymov@ism.ac.ru

Работа направлена на выявление основных закономерностей взаимодействия металлов с полимерной матрицей из политетрафторэтилена (ПТФЭ) при ударно-волновой консолидации порошковых смесей. Кинетика и термические эффекты этих взаимодействий представляют научный и практический интерес, как для материаловедения [1], так и в сфере применения в специальной технике [2].

Для изготовления смесей металлов с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) использовали порошок W со средним размером частиц $d \approx 6$ мкм, Al – АСД-1 ($d < 10$ мкм), титан марки ПТМ ($d < 40$ мкм), бор аморфный, черный марки В99-А. Для изготовления смеси W-ПТФЭ (75/25 вес.%) + Al (5 вес.%) использовали порошок ПТФЭ марки Ф4 ($d < 6$ мкм). Для изготовления смесей W-ПТФЭ, W-Al-Ti-B-ПТФЭ использовали порошок ПТФЭ марки Ф-4НТД-2 ($d < 5$ мкм).

Смеси в заданном соотношении готовили в механоактиваторе АГО-2 в среде изопропилового спирта при ускорении 60 g в течение 2 мин.

Ударно-волновой обработке подвергались три порошковых состава: двухкомпонентный W + ПТФЭ, а также с добавками Al и Ti + B (табл. 1). Применялись два типа цилиндрических ампул сохранения (рис. 1): со сплошным заполнением (тип I), а также с центральным стержнем (тип II).

Таблица 1. Состав исходной шихты

№	Состав, вес. %					Плотность теор., г/см ³	Плотность факт., г/см ³	Плотность относит.	Тип ампулы
	W	ПТФЭ	Al	Ti	B				
1	90	10	-	-	-	10,86	10,45	0,96	I
2	75	25	+5	-	-	6,14	5,55	0,90	I
3	75	25	+5	-	-	-	-	-	II
4	79	9	2	7	3	8,50	7,20	0,85	I
5	79	9	2	7	3	-	-	-	II

В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ. При инициировании электродетонатора происходила детонация взрывчатого вещества, в результате которой образовывалась концентрически сходящаяся в ампуле ударная волна сжатия. Распространение детонационной волны обеспечивало всестороннее равномерное обжатие ампулы. После компактирования взрывом ампулы вскрыва-

лись для визуального осмотра и рентгенофазового анализа. Состав продуктов представлен в таблице 2.



Рис.1. Схемы ударно-волнового компактирования

Таблица 2. Состав продуктов

№	Состав, вес. %					Тип ампулы	Состав продуктов
	W	ПТФЭ	Al	Ti	B		
1	90	10				I	исходный
2	75	25	+5			I	W, WC, W ₂ C, AlF ₃
3	75	25	+5			II	исходный
4	79	9	2	7	3	I	W, W ₂ C и W ₂ B, WB, TiC
5	79	9	2	7	3	II	W, W ₂ C и W ₂ B, WB, TiC, WC

В результате экспериментов выявлена существенная роль «активирующих» добавок (Al, Ti, B) на инициирование, прохождение химической реакции в порошковой смеси и итоговое фазообразование. В аналогичных условиях двухфазная смесь W + фторопласт не прореагировала. После успешного прохождения реакции во всех случаях в продуктах находится остаток (10–19%) не участвовавшего в ней вольфрама. В случае присутствия бора в исходной шихте наблюдается преимущество реакции вольфрама с бором по сравнению с реакцией вольфрама и углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00777а).

- [1] Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Казуров А.В. *Взрывная Обработка Металлополимерных Композиций*, Волгоград: ВолгГТУ, 2007, 251 с.
- [2] Имховик Н.А, Селиванов В.В., Симонов А.К., Сергеева А.И., Яшин В.Б., Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов (High-Density Reactive Materials) и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия, *Вооружение и экономика*, 2014, № 1 (26), сс. 53–63.

АЗИДНЫЙ СВС КОМПОЗИЦИЙ НИТРИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ

А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Л.А. Кондратьева, И.А. Керсон

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

e-mail: egundor@yandex

Порошки тугоплавких нитридных соединений TiN , AlN и Si_3N_4 привлекательны для изготовления технической керамики с малым весом, высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью. Но однофазная керамика из этих отдельных соединений может плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т. д., поэтому существует большое разнообразие композиционных керамических материалов. Чаще всего в состав очень твердой керамики добавляется сравнительно мягкий гексагональный нитрида бора ($h-BN$). Но если $h-BN$ вводится в виде больших хлопьев или агломератов таких хлопьев, то уплотнение композита и его прочность после спекания ухудшаются. Для получения высокой прочности композита необходимо, чтобы частицы BN были очень мелкими и равномерно распределенными по объему композита, что может быть достижимо не путем механического смешивания порошков основной фазы и BN , а путем проведения химического синтеза этих частиц в объеме композита при реализации процессов *in-situ*. Одним из перспективных *in-situ* процессов получения нитридов является процесс азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), в котором в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а порошок азиды натрия NaN_3 , а также галоидные соли.

Керамика из чистого Si_3N_4 очень твердая и плохо поддается механической обработке даже алмазным инструментом, что значительно повышает стоимость готовых деталей из нее. Более простой и дешевый метод электроэрозионной обработки оказывается здесь неприменимым из-за очень низкой электропроводности керамики Si_3N_4 , поэтому большое внимание уделяется получению электропроводной композиционной керамики на основе Si_3N_4 , в первую очередь, керамики Si_3N_4-TiN . Нитрид титана TiN обладает не только высокой электропроводностью, но и высокой температурой плавления, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, он совместим с Si_3N_4 , улучшает спекание и свойства керамики Si_3N_4 .

В докладе представлены результаты исследования возможности применения процесса СВС-Аз для синтеза композиционных нанопорошков нитридов $TiN-BN$, $AlN-BN$, Si_3N_4-TiN с использованием прекурсоров – галоидных солей обоих азотируемых элементов.

Расчет массы компонентов исходных шихт в системах СВС-Аз производился с учетом стехиометрического соотношения компонентов в системе «галоидная соль элемента 1 – азид натрия – галоидная соль элемента 2». Рассматривались разные соотношения нитридов в конечном продукте. Показано, что смеси

выбранных солей с азидом натрия способны к горению и образованию агломератных композитных порошков. Эти агломераты состоят из наноразмерных (менее 100 нм) и ультрадисперсных (100–500 нм) частиц, а размеры самих агломератов находятся в пределах от 10–30 мкм до 100–200 мкм. Таким образом, применение процесса СВС-Аз позволило получить агломератные композитные порошки с наноразмерной и ультрадисперсной структурой. Но состав этих порошков далеко не всегда соответствовал ожидаемому.

Например, для получения композиционного порошка: $x\text{BN}-y\text{TiN}$, где x и y – числа молей, которые могли принимать значения $x = 1; 2; 3; 4$ при $y = 1$ и $y = 1; 2; 3; 4$ при $x = 1$, использовались прекурсоры титана и бора – галоидные соли KBF_4 , NH_4BF , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и Na_2TiF_6 . Продукт горения представлял собой целевой композитный порошок TiN-BN (с водорастворимой примесью KF) только в случае использования системы « $x\text{KBF}_4-\text{NaN}_3-y\text{Na}_2\text{TiF}_6$ » с увеличенным содержанием галоидной соли бора KBF_4 ($x \geq 1, y = 1$). Во всех остальных случаях синтезировался продукт другого состава: TiN-BN-TiB , TiN-TiB , TiN , часто с примесью побочных солей KF , NaF , Na_3TiF_6 .

Для получения композиции AlN-BN использованы галоидные соли AlF_3 , Na_3AlF_6 , KBF_4 и NH_4BF_4 . Установлено, что синтезированный конечный продукт горения состоит из нескольких фаз, не только из целевых (AlN и BN), но и побочных фаз (Na_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 , NaF , KF), часть из которых удаляется путем промывания водой. Композитный порошок AlN-BN образуется только в случае использования AlF_3 в качестве прекурсора Al , причем он образуется вместе с побочными, примесными фазами Na_3AlF_6 или K_2NaAlF_6 . В случае прекурсора Na_3AlF_6 , промытый продукт СВС может быть только побочным продуктом K_2NaAlF_6 или Na_3AlF_6 , а также наряду с побочным продуктом может содержать AlN или BN , но не их композицию.

Сжигание смеси NaN_3 только с прекурсорами – галогенидами кремния и титана Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2TiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ не позволило синтезировать композитный порошок $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiN}$, так как фазы нитрида кремния Si_3N_4 не образовывались, и после водной промывки ультрадисперсный порошкообразный продукт горения состоял только из одной целевой фазы нитрида титана TiN и большого количества побочных фаз. Замена галоидной соли одного из элементов (Si или Ti) на порошок этого элемента в системе СВС-Аз приводила к образованию нитрида кремния наряду с нитридом титана и примесями. Наименьшее количество примесей получено при сжигании смесей системы $x\text{Si} + y(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + z\text{NaN}_3$. И только единственный состав $9\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ позволил получить в результате процесса СВС-Аз наноструктурный композитный порошок $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiN}$, представляющий собой чистую, без примесей смесь целевых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания "Самарский государственный технический университет" на выполнение НИР (код 1583).

МАТРИЧНОЕ ГОРЕНИЕ БОГАТЫХ МЕТАНОВЫХ СМЕСЕЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

В.С. Арутюнов^{1,2}, В.М. Шмелев¹, В.И. Савченко², И.В. Седов², А.В. Никитин^{1,2}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: v_arutyunov@mail.ru

Современные крупнотоннажные газохимические процессы основаны на предварительной конверсии природного газа в синтез-газ, из которого затем уже получают водород, метанол, диметиловый эфир, синтетические углеводороды (СЖУ) и другие продукты. Но известные процессы конверсии природного газа в синтез-газ основаны на эндотермических (паровая и уголекислотная конверсия) или слабо экзотермических (парциальное окисление) процессах. Они требуют использования катализаторов и внешних источников тепла, либо достаточно жестких условий – высоких давлений, предварительного подогрева реагентов и использования кислорода. Альтернативой таким процессам могут стать газофазные некаталитические процессы с внутренней рекуперацией тепла продуктов конверсии.

В литературе широко обсуждаются процессы фильтрационного горения. Однако технические сложности организации таких процессов пока сдерживают их широкое практическое применение. Мы полагаем, что более перспективен метод внутренней рекуперации тепла продуктов, реализуемый при матричном горении в геометрически замкнутых объемных матрицах, который не требует организации потоков твердого теплоносителя или переключения направления потоков реагентов. В матричном конверторе горение смеси углеводородного газа и окислителя протекает вблизи внутренней поверхности замкнутой полости, выполненной из проницаемого для газа термостойкого материала, например, перфорированной керамики, пенометалла или прессованной металлической проволоки (металлического войлока). При этом фронт горения стабилизируется вблизи поверхности или внутри твердой матрицы, что обеспечивает эффективную конвективную и радиационную передачу тепла от продуктов конверсии твердой матрице, а от нее – свежей газовой смеси, поступающей во фронт пламени. Как показывают теоретические оценки и эксперименты, при такой организации процесса за счет внутренней рекуперации тепла продуктов их температура может быть снижена с 1800–2000°C до примерно 1200°C. При этом внутренняя поверхность матрицы разогревается до 600–800°C, приводя к такому же разогреву газа, поступающего во фронт пламени. При отсутствии радиационных потерь из замкнутой полости матрицы адиабатическая температура продуктов реакции сохраняется, однако, внутренняя рекуперация перераспределяет их энергию к свежему газу, в результате чего повышаются температура фронта пламени и скорость горения. Благодаря этому возможно существенное уменьшение или увеличение коэффициента избытка воздуха при сохранении устойчивости горения.

При горении бедных газовых смесей это позволяет расширить пределы горения вплоть до коэффициента избытка окислителя $\alpha \sim 2$ и создавать экологически чистые горелочные устройства и камеры сгорания для ГТУ с уникально низкой, всего в несколько ppm, эмиссией NO_x и CO. Предел горения богатых смесей, как показано в экспериментах на лабораторных и демонстрационных установках, может быть снижен вплоть до значений коэффициента избытка окислителя $\alpha \sim 0,32$. Это позволяет в относительно простых горелочных устройствах без применения катализаторов получать близкий к термодинамически равновесному выход синтез-газа. На демонстрационных установках с производительностью по входящему газу до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ при окислении атмосферным воздухом конверсия метана и кислорода превышает 95%, концентрация H_2 достигает 25%, CO – 15%. Более высокая концентрация синтез-газа может быть получена при использовании обогащенного воздуха. А объемная производительность матричных конверторов минимум на порядок превышает таковую для традиционных конверторов, что позволяет создавать простые и производительные источники синтез-газа. Имеющиеся в настоящее время каскадные схемы синтеза метанола и СЖУ дают возможность на основе таких источников дешевого азотсодержащего синтез-газа непосредственно в промышленных условиях организовать конверсию природных и попутных газов в жидкие продукты.

СТРУКТУРНАЯ МАКРОКИНЕТИКА ПРОДУКТА ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

И.Г. Ассовский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
МИФИ, Москва, Россия

e-mail: assov@chph.ras.ru

Анализируются закономерности влияния размера частиц алюминия, давления и характеристик тепло-массо-обмена окисляющей среды на процесс образования конденсированных продуктов горения Al в CO₂, их состав, структуру и динамику ее изменения.

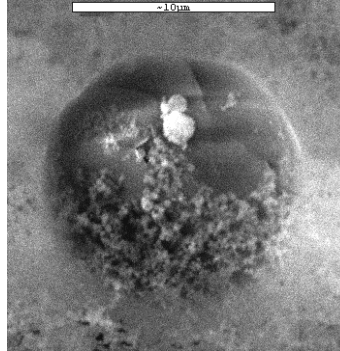
Алюминий широко применяется в различных технологиях, использующих высокую теплотворную способность его окисления, в том числе для повышения энергетики смесевых ракетных топлив, взрывчатых веществ, и других энергоемких материалов. Оксиды углерода – типичные компоненты окисляющей газовой среды при горении частиц алюминия в составе энергоемких материалов. Эффект от применения алюминия в энергоемких материалах часто снижается из-за увеличения массовой доли конденсированной фазы (к-фазы) в продуктах горения. Например, в металлизированных ракетных топливах это приводит к, так называемым, двухфазным потерям удельного импульса топлива [1]. Знание закономерностей и механизма формирования к-фазы в системе Al–C–O способствует решению проблемы двухфазных потерь, а также решению многих технологических задач, в том числе получению полезных продуктов при утилизации металлизированных энергоемких материалов, в СВС-технологиях, а также в алюмотермии.

Несмотря на большое прикладное значение проблемы образования к-фазы при горении алюминия, не существует общепринятой теории этого процесса. Общей чертой существующего в литературе многообразия представлений о механизме горения алюминия в двуокиси углерода (см., например, обзор в [2]) является определяющая роль реакции:



Из (1) следует отсутствие принципиального отличия к-фазы продуктов горения алюминия в CO₂ от его горения в кислороде или парах воды. Однако эксперименты, выполненные в ИХФ РАН в широком интервале изменения давления CO₂ (от субатмосферного до 60 атм) [3] впервые выявили наличие углерода в к-фазе продуктов горения, наряду с алюминием и кислородом. При этом углерод был обнаружен лишь в крупной фракции частиц к-фазы, которые также отличались повышенной твердостью по сравнению с оксидом алюминия, составляющим мелкую фракцию к-фазы (рис.1). Механизм горения (1) подтвердился лишь для сравнительно низких давлений двуокиси углерода - менее 5 атм. Значительное расхождение наблюдается также в законах горения: зависимости времени сгорания свободной одиночной частицы алюминия от

диаметра частицы при пониженной гравитации [4, 5]. Бимодальное распределение частиц к-фазы продуктов горения одиночных частиц и коллектива частиц алюминия в CO_2 (рис. 1а), подобно продуктам горения алюминия в смесях кислорода с азотом или инертными газами [4, 5]. Размеры частиц крупной фракции к-фазы продуктов горения сравнимы с начальными размерами алюминиевых частиц. Это коррелирует с теориями, учитывающими окисление алюминия на поверхности горячей капли наряду с окислением паров алюминия в окружающем газе. Массовая доля крупной фракции к-фазы продуктов увеличивается с давлением CO_2 , что означает увеличение с давлением вклада гетерогенных реакций в формирование к-фазы продуктов горения.

		
Рис. 1. Частица крупной фракции продукта горения Al в 100% CO_2 при давлении $P = 20$ атм.	Рис.2. Пример фрактало-подобного образования в результате саморазрушения частицы продукта ($P = 12$ атм).	Рис. 3. $P = 51$ атм, большая часть частиц продукта сохранила форму, расколоты лишь наиболее крупные частицы.

Высокодисперсная мода к-фазы продукта горения Al, состоит из агрегатов сферических частиц размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Эти нано- и микрочастицы формируют цепи (длиной до 10 микрон), которые при относительно малом увеличении выглядят как тонкие волокна. В случае горения свободной одиночной частицы при пониженной гравитации эти цепи могут формировать удлиненную (змеевидную) макроструктуру (длиной до 1–2 см). Такая структура вероятнее всего образуется из-за дрейфа горячей капли алюминия через собственное облако продуктов горения [4]. В случае горения коллектива свободных частиц при нормальной гравитации цепи образуют однородное облако (аэрогель). Следует отметить относительно высокую стабильность структуры цепей нано-частиц продукта горения, выявленную при продолжительном воздействии луча электронного микроскопа, вызывающего существенный нагрев исследуемого образца. При этом сферические частицы в цепях оставались прочно связанными между собой, несмотря на относительно малую площадь поверхности контакта частиц [4].

В противоположность мелкодисперсной фракции, крупные частицы продуктов горения Al в CO_2 могут разрушаться при длительном воздействии луча электронного микроскопа или саморазрушаться с течением времени, несмотря на первоначально высокую механическую прочность (по сравнению с корундом). В

обычных условиях хранения продукта (воздушная среда, комнатная температура) саморазрушение крупных частиц продукта происходит, если горение Al осуществлялось в определенном интервале давлений CO_2 (от 5 до 50 атм). Характер разрушений (размер фрагментов, их соединение, доля разрушенных частиц к-фазы) зависит от давления CO_2 в камере сгорания и исходного размера частицы алюминия (и соответственно частицы крупной фракции к-фазы продукта), см. рис. 2 и 3. Отдельные частицы превращаются во фракталоподобные образования, рис. 2. Характерный период «полураспада» частицы к-фазы продукта и ее фрагментов составляет 7 дней. В специальных опытах с осаждением сгоревших частиц на парафиновую подложку установлено отсутствие влияния состава окружающей среды на процесс саморазрушения частиц крупной фракции к-фазы продукта.

Рентгено-фазовый анализ кристаллической структуры и состава крупной фракции к-фазы продуктов горения идентифицирует фазы Al, монооксикарбида Al_2OC и различные фазы оксида ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [3]. Неожиданным является отсутствие фазы карбида алюминия Al_4C_3 , а также какой-либо фазы углерода, наличие которых предсказывает термодинамический расчет. Не обнаружена также фаза тетраоксикарбида алюминия $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

На основе полученных экспериментальных данных и результатов термодинамических расчетов можно предложить следующую модель образования бимодальной к-фазы при горении частиц алюминия в CO_2 . В газовой фазе вблизи поверхности капли алюминия происходит взаимодействие паров алюминия с атомарным кислородом, образующимся за счет диссоциации CO_2 . Образующийся при этом оксид углерода (1) диффундирует к поверхности частицы, в результате чего на поверхности горячей частицы формируется монооксикарбид алюминия Al_2OC .

- [1] Assovskiy I.G., Berlin A.A., Milyokhin Yu.M., in *Novel Materials, Technologies, and Devices for Space Development*, Moscow, Chernogolovka, ICP RAS, 2015, pp. 11-13.
- [2] Melcher, J.C., Burton, R.L., Krier, H., in *Progress in Astronautics and Aeronautics*, vol. 185, *Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics*, AIAA, Reston, VA, 2000, pp. 723–747.
- [3] И.Г.Ассовский, А.Н. Стрелецкий, В.И. Колесников-Свинарев, *ДАН*, 2005, т. 405, № 3, сс. 355–359.
- [4] Ассовский И.Г., Жигалина О.М., Киселев Н.А., Кузнецов Г.П., Колесников-Свинарев В.И. *ДАН*, 1999, т. 367, №. 2, сс. 175–178.
- [5] Assovskiy I.G., Zenin A.A., Kolesnikov-Svinarev V.I., Kuznetsov G.P., in *High Energy Materials: Demilitarization and Civil Applications*, Russian Federal Research and Production Center ALTAI, Biysk, Russia, 2004, pp. 96–97.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr + CuO + LiF)–(LiF)–(Zr + BaCrO₄ + LiF)

В.Ю. Баринов¹, С.Г. Вадченко¹, А.С. Щукин¹, В.В. Просянюк²,
И.С. Суворов², С.В. Гильберт²

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Российская академия наук, Черноголовка, Россия

² Научно-исследовательский институт прикладной химии, Сергиев Посад, Россия

e-mail: barinov@ism.ac.ru

В работе проведено экспериментальное исследование электрических явлений, возникающих в процессе горения тонких трёхслойных систем (Zr + CuO + LiF)–(LiF)–(Zr + BaCrO₄ + LiF), представляющих собой высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ). В данных ЭКС цирконий обеспечивает высокотемпературное горение тонких гетерогенных систем при интенсивном отводе тепла из зоны горения. Оксид меди CuO – активный катодный окислитель, который применяют в тепловых источниках тока. Хромат бария BaCrO₄ – тонкодисперсный малогазовый окислитель. Фторид лития (LiF) – материал, применяемый в пиротехнических источниках тока в качестве электролита. Для изучения закономерностей горения ВГЭ была создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1.

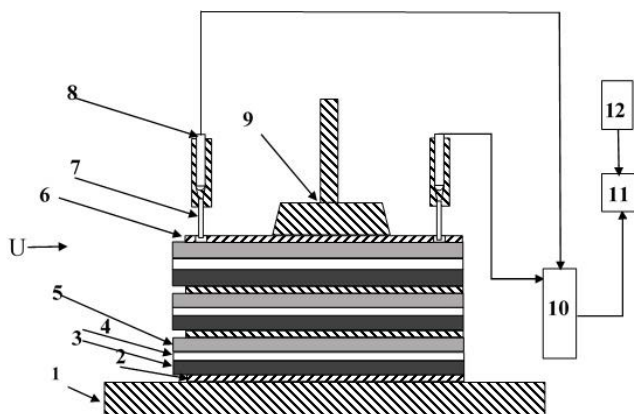


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – основание; 2 – измерительный электрод; 3 – лента Zr+CuO+LiF; 4 – лента LiF; 5 – лента Zr+BaCrO₄+LiF; 6 – измерительный электрод; 7 – коллиматор; 8 – фотодиод; 9 – груз; 10 – АЦП; 11 – ПК; 12 – спектрометр

ВГЭ представлял собой сборку из трёх разнородных лент шириной ~ 10 мм и длиной ~ 15 мм, контактирующих между собой без зазора. Лента (3) имела состав Zr + CuO + LiF, лента (5) – Zr + BaCrO₄ + LiF. Между ними размещали ленту из фторида лития (4), который использовали в качестве электролита. Батарею из трёх ВГЭ размещали на основании из керамики BN (1).

В ходе горения регистрировали возникающий электрический сигнал. Для этого использовали стальные электроды (2, 6), расположенные на нижнем и верхнем торцах сборки. Возникающий в ходе горения электрический сигнал через

АЦП (10) записывали в память компьютера (11). Для понимания того, на каких стадиях процесса горения возникает электрический потенциал, а также для измерения скорости горения, применяли

Для этого на краях электрода (6) были просверлены отверстия, через которые световое излучение от горящего образца через коллиматоры (7) попадало на фотодиоды. Коллиматоры представляли собой никелевые капилляры с внутренним диаметром 0,4 мм и длиной 40 мм. Electroды под действием груза F сжимали ленту давлением 6,5 кПа. Для измерения температуры горения вместо фотодиодов использовали термодары BP5/BP20 толщиной 100 мкм. Установка также позволяет регистрировать спектры излучения в видимой области в процессе горения с помощью компактного usb-спектрометра (12).

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать предположение о том, что в процессе горения трёхслойная ЭКС ($Zr + CuO + LiF$)/(LiF)/($Zr + BaCrO_4 + LiF$) представляет собой ВГЭ - источник напряжения (ЭДС), имеющий малое внутреннее сопротивление (порядка 0,1 Ом). В процессе горения измеренная температура достигает ~1200–1500°C, т.е. отдельные компоненты и продукты сгорания системы находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление.

Макрокинетический механизм процесса может быть представлен следующим образом. Образец представляет собой полосы «пиротехнической асбестовой бумаги», полученные вакуумным осаждением водных взвесей соответствующих составов с асбестом, хорошо просушенных, сложенных вместе и зажатых между двумя металлическими пластинами, служащими электрическими контактами. Поскольку асбест и окислители являются диэлектриками, до сгорания сборка имеет электрическое сопротивление 1–5 МОм. При воспламенении и по мере продвижения фронта горения появляется электропроводная зона, в которой протекают электрохимические процессы (генерируется электрический ток). На этой стадии происходит уменьшение сопротивления как за счет плавления электролита – фтористого лития, легкоплавких продуктов сгорания (одновалентного оксида меди), так и за счет увеличения площади проводящей поверхности. Когда фронт горения доходит до конца образца, его сопротивление достигает минимального значения. В это время он работает в режиме источника тока. Далее, за счет большой теплоотдачи в достаточно массивные электроды (толщина ВГЭ сравнима с суммарной толщиной электродов), образец остывает, электролитный расплав кристаллизуется, прекращаются диффузия носителей заряда и генерирование тока. Таким образом, на активной стадии работы источника тока имеются два процесса, и строго разделить режимы генерации напряжения и тока можно только условно, один превалирует на стадии горения, другой – на стадии остывания. При наличии расплавленного электролита и активных электродных материалов в продуктах сгорания (металлического циркония в аноде и оксида меди в катоде) протекают электрохимические процессы – генерирование электрического тока до кристаллизации электролита при остывании.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (проект 14-08-00043).

ТЕПЛОВОЕ И ВИДИМОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $Zn + S$ НА ВОЗДУХЕ

В.Ю. Баринов¹, А.А. Марков², Л.М. Умаров¹, И.А. Филимонов¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

²ИПМех РАН, Москва, Россия

e-mail: barinov@ism.ac.ru

Синтезу материалов с уникальными и полезными свойствами в последнее время уделяется повышенное внимание не только со стороны материаловедов, но, и со стороны тех исследователей, которые занимаются изучением процессов горения.

Применяемая на практике технология изготовления индикаторов из сульфида цинка с достаточно широким оптическим спектром эмиссионного излучения несколько отличается от исследованных ранее условий, т.к. подразумевает использование т.н. стадии пассивации целевого материала, проводимой на открытом воздухе. Аргоновая атмосфера высокого давления, использованная авторами ранее, хоть и обеспечивала безопасный способ синтеза сульфида цинка, предотвращающий образование гремучей газовой смеси в опасных количествах, не может быть согласована каким-либо достаточно простым образом со стандартной технологией. Поэтому возник вопрос о границах применимости предложенной ранее модели и необходимости ее модификации с учетом условий существующего стандарта по изготовлению промышленных индикаторов из сульфида цинка.

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования, доказывающие необходимость включения в соответствующую кинетическую схему реакции стадии окисления цинка парами воды, содержащимися в открытом воздухе, для исследования процесса синтеза сульфида цинка на воздухе в рамках новой, модифицированной модели. Анализ видимого спектра излучения, производимого фронтом горения смеси цинка и серы на открытом воздухе (н.у.), выявил не просто генерацию и/или участие в процессе синтеза компонент газовой фазы (см. табл. 1), но и показал, что часть молекул последних двух компонент приводится в возбужденное состояние (заполняются электронно-колебательные уровни некоторых молекул азота и кислорода). В численных расчетах наглядно проиллюстрировано, что в результате включения и надлежащего учета образования оксида цинка, характеристики теплового фронта в волне синтеза сульфида цинка существенно меняются (растут температура и скорость горения), предложен вариант дальнейшей модификации модели синтеза сульфидов, совместимый с горением смеси цинка и серы в открытой воздушной атмосфере при нормальных условиях. Результаты предварительного расчета варианта модели сравниваются с экспериментом. Сделан положительный и обнадеживающий вывод о перспективах применения модифицированной модели, МССЦВ (модели синтеза сульфида цинка на

воздухе). Численные расчеты, проведенные авторами в рамках МССЦВ, выявили выход решения на режим горения со стационарными значениями величины температур газа и твердой фазы, которые существенно отличаются друг от друга.

Таблица1. Сравнительные характеристики синтеза горением: сложных оксидов, сульфида цинка в аргоне, сульфида цинка на воздухе

Синтез горением/Характеристика	CCSO	CSS in Argon	CSS in open Air
Скорость фронта, мм/с	0,1–4	1–7	4–40
Температура фронта, °C	600–1000	1200–1400	1400–1600
Возможный нанопроduct	Сложные оксиды	Не известно	ZnO
Твердая фаза	Углерод, сложные оксиды	ZnS, Zn^{2+}	ZnS, ZnO
Газовая фаза	O_2 , CO_2	Ar, e, S_2^{2-}	O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , e, S_2

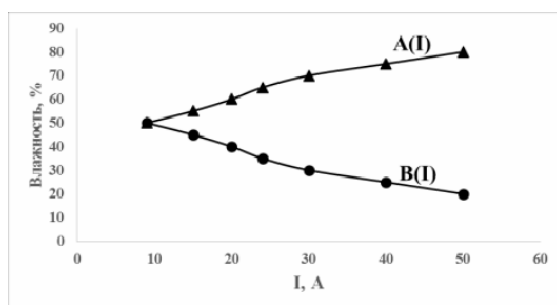


Рис 1. Полуостров самовоспламенения смеси цинка и серы ($Zn/S = 1 : 1$) на открытом воздухе спиралью с токами 10–60 А. Можно выделить точечную область регулярного воспламенения с координатами (10 А, 50%) и область взрывного или цепного самовоспламенения, расположенную правее точки (10 А, 50%), между двумя ветвями – верхней А (I) и нижней В (I) параметрической границы цепного самовоспламенения гремучего газа, сопровождающего горение стехиометрической смеси цинка и серы.

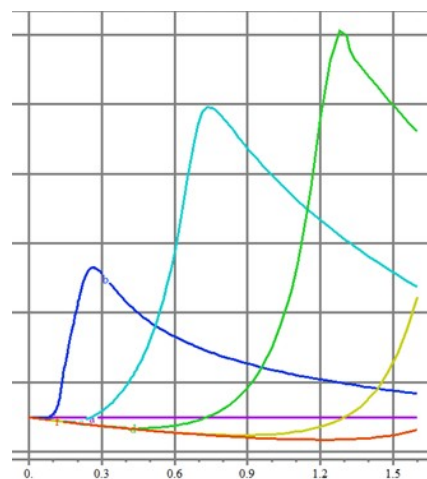


Рис.2 Динамика изменения электрического заряда со временем для контрольных точек на оси симметрии. Отметим рост величины заряда по мере продвижения фронта горения слева направо по образцу (т.е., снизу-вверх в лабораторной системе координат).

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

В.Ю. Баринов, В.А. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: barinov@ism.ac.ru

Актуальной задачей является разработка методов исследования закономерностей горения СВС-систем под давлением. В настоящей работе использовали интегральный метод исследования закономерностей горения, основанный на измерении температурных зависимостей ЭДС.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей горения смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ в условиях квазиизостатического сжатия.

Закономерности горения смеси порошков титана и кремния изучали в условиях квазиизостатического сжатия. Исходный образец помещали в пресс-форму из нержавеющей стали, снабженную вольфрамовой спиралью для инициирования экзотермической реакции. Свободный объем в пресс-форме заполняли кварцевым песком дисперсностью 200–250 мкм. Давление от 1 до 100 МПа устанавливали до инициирования реакции горения и поддерживали постоянным в ходе эксперимента.

Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/20 диаметром 200 мкм. Термопары помещали в керамические солонки (диаметр 3 мм) и устанавливали в образце на расстоянии 15 мм друг от друга. Электрические сигналы преобразовывались в цифровой код и записывались в памяти компьютера.

Данная методика позволяет регистрировать разность электрических потенциалов (E) и градиент температуры (ΔT) в волне горения. В качестве измерительных электродов использовали термопарные электроды ВР5.

Установлено, что кинетические кривые ЭДС (E) и градиента температуры (ΔT), качественно подобны. На полученных кривых можно выделить характерные изменения ΔT и E , соответствующие стадиям зажигания, горения и остывания.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитывали среднюю скорость и ширину волны горения. Показано, что обе зависимости имеют хорошо выраженный максимум. С ростом давления до 16 МПа скорость горения увеличивается от 30 до 90 мм/с, а ширина волны горения от 3,2 до 10 мм. Дальнейшее увеличение давления до 96 МПа приводит к уменьшению скорости горения в 2,5 раза, а ширины волны горения – в 3. Отметим, что скорость горения при $P = 1$ МПа, практически совпадает со скоростью горения, измеренной в бомбе постоянного давления.

Получена температурная зависимость ЭДС, измеренная при распространении волны горения вблизи термопар (см. рис. 1). Показано, что она имеет форму

гистерезиса. Это связано с зависимостью коэффициентов термоЭДС от температуры: температурный коэффициент ЭДС уменьшается с ростом температуры. В низкотемпературной области волны горения образуются электрические контакты между частицами титана, что приводит к увеличению объемной концентрации носителей электрических зарядов. Чем больше частиц титана соединены гальванической связью, тем больше объемная концентрация носителей зарядов в волне горения по сравнению с объемной концентрацией носителей зарядов в исходной смеси. На этой стадии ЭДС горения является функцией температуры и концентрации носителей электрических зарядов. В высокотемпературной области волны горения увеличение концентрации носителей электрических зарядов не происходит.

Предложенный механизм подтверждается экспериментальными результатами, полученными при нагреве образца, спрессованного из порошка титана. Результаты эксперимента показали, что температурные коэффициенты ЭДС для титана и смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ практически совпадают. При нагреве образца, спрессованного из порошка титана, химическая реакция отсутствует. Поэтому возникающий электрический сигнал – термоЭДС обусловлен изменением объемной концентрации носителей электрических зарядов в титановом проводнике в результате формирования градиента температуры (эффект Зеебека). Титан относится к проводникам с n -типом проводимости. Поэтому из горячей части образца носители зарядов (свободные электроны), имеющие более высокую кинетическую энергию, смещаются в холодную часть образца. Это приводит к образованию в горячей части образца положительного, а в холодной – отрицательного заряда. Таким образом, ЭДС положительной полярности возникает при нагреве проводника с n -проводимостью, и, напротив, ЭДС отрицательной полярности возникает при нагреве проводника с p -проводимостью.

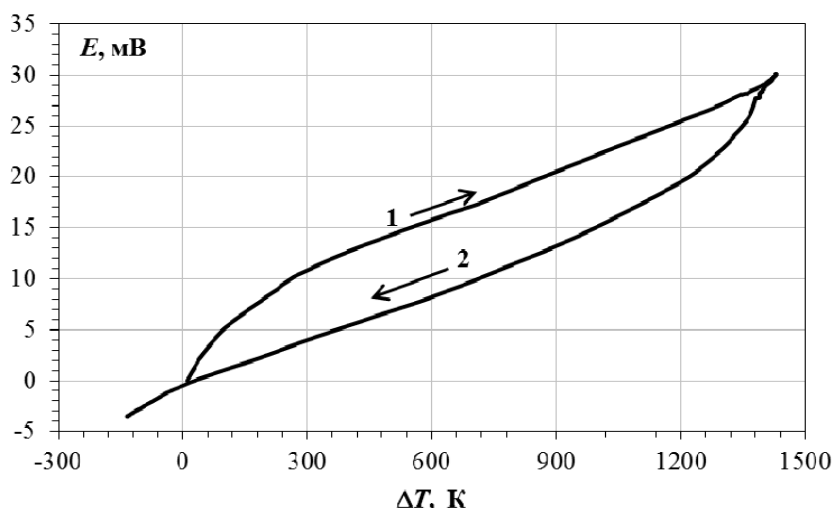


Рис. 1. Зависимости ЭДС E от ΔT , измеренные при распространении волны горения вдоль первой и второй термопары ($P = 64$ МПа).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА НА ЭДС ГОРЕНИЯ СМЕСИ ТИТАН–БОР

В.Ю. Баринов, В.А. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: barinov@ism.ac.ru

Представлены результаты исследования закономерностей горения смеси титан-бор в условиях квазиизостатического сжатия. В экспериментах использовали стехиометрическую смесь порошков титана марки ПТМ (размер частиц <50 мкм) и аморфного черного бора (размер частиц <1 мкм). Цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 15 мм прессовали до относительной плотности 0,6. Эксперименты проводили в пресс-форме, снабженной системой инициирования реакции в условиях квазистатического сжатия. Давление в пресс-форме устанавливали до зажигания образца и поддерживали постоянным.

Температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5/20 диаметром 200 мкм. Термопары в защитной керамической соломке (диаметр 3 мм) устанавливали в образце на расстоянии 15 мм друг от друга. Электрические сигналы подавали на дифференциальный вход усилителей и через АЦП записывали на жесткий диск компьютера. С использованием полученных данных рассчитывали среднюю скорость горения.

На рис. 1 представлены зависимости скорости и температуры горения смеси титан-бор под давлением 64 МПа. Видно, что максимальная скорость горения стехиометрической смеси составляет 21 см/с. Отклонение состава смеси от стехиометрического соотношения приводит к уменьшению скорости горения. Критические скорости горения на нижнем концентрационном пределе составляет 3,7, а на верхнем – 0,5 см/с. Различие критических скоростей горения обусловлено тем, что образец с низким содержанием бора обладает более высокой теплопроводностью. Это приводит к более интенсивному отводу тепла из образца.

Экспериментально показано, что полярность электрических сигналов, возникающих при горении смеси $Ti+xV$, зависит от состава реакционной смеси. При горении смеси с соотношением реагентов $[B/Ti] < 1$ между термоэлектродами возникает электрический сигнал положительной полярности (рис. 2). Это обусловлено формированием градиента температуры в смеси, обладающей высокой проводимостью. Свободные электроны, имеющие более высокую кинетическую энергию, перемещаются из горячей части образца в холодную. Это приводит к образованию положительного заряда в горячей части образца и отрицательной – в холодной части.

При горении смесей с молярным отношением $1.5 \leq [B/Ti] \leq 3$ возникал биполярный электрический сигнал (рис. 3). Электрическое сопротивление исходного образца составляет 100 Ом и занимает промежуточное положение между электрическими сопротивлениями титана и бора. В этом случае исходный

образец состоит из двух взаимопроникающих сред. Эквивалентное электрическое сопротивление образца можно представить в виде двух параллельно включенных сопротивлений. На начальном этапе нагрева такого образца в волне горения возникает ЭДС с положительной полярностью, обусловленная появлением ЭДС в титановом проводнике.

При горении смеси с мольным отношением $[B/Ti] \geq 3,5$ возникает отрицательный электрический сигнал (рис. 4). Продолжительность электрического импульса (0,2 с) в несколько раз меньше времени горения (2,3 с). В этом случае реакционная смесь обладает высоким (порядка 1 МОма) электрическим сопротивлением, что обусловлено высокой концентрацией бора. В этом случае частицы титана не имеют гальванической связи и не образуют электрических цепочек. В ходе горения уменьшается доля исходной части образца с высоким электрическим сопротивлением и увеличивается доля сгоревшей части образца с низким электрическим сопротивлением. При приближении фронта горения ко второму измерительному электроду доля несгоревшей части образца становится соизмеримой с шириной фронта горения. Нагрев гетерогенной смеси во фронте горения приводит к появлению электрической проводимости у бора. Поскольку бор обладает p-проводимостью, то образовавшиеся в горячей части образца носители положительного заряда – «дырки» – смещаются в сторону холодной части образца. Поэтому в горячей части образца возникает отрицательный заряд, в холодной – положительный.

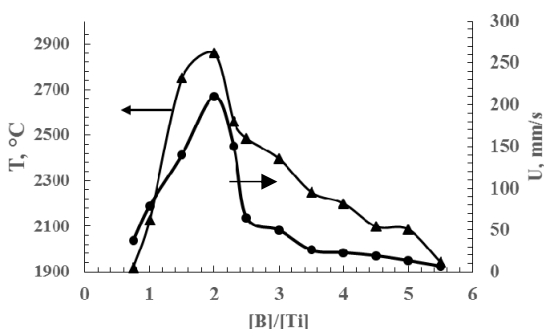


Рис. 1. Зависимости скорости и температуры горения системы Ti-xB

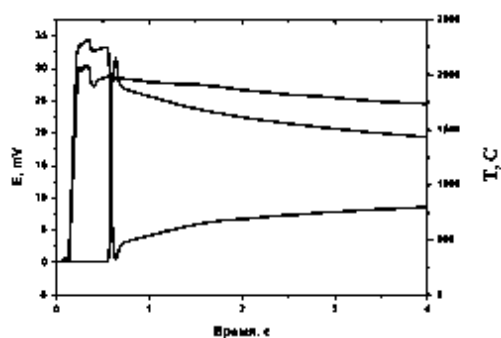


Рис. 2. Температурные профили и изменение ЭДС при горении смеси Ti + 0,75B.

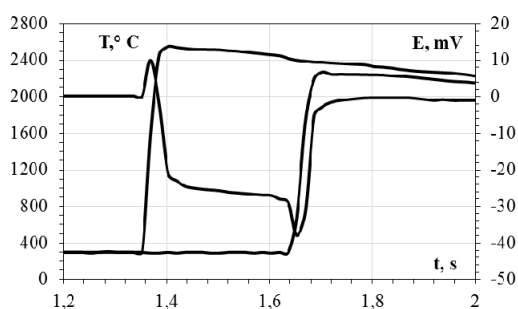


Рис. 3. Температурные профили и изменение ЭДС при горении смеси Ti + 3,0B.

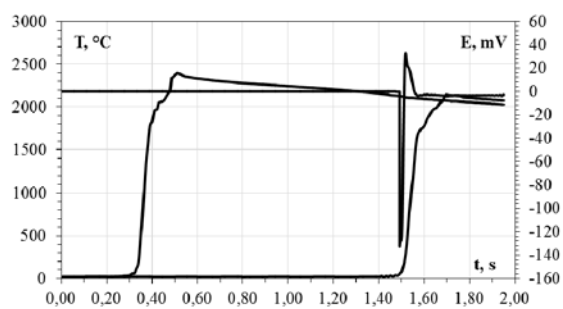


Рис. 4. Температурные профили и изменение ЭДС при горении смеси Ti + 5,5B.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Т.В. Баринаова, И.П. Боровинская

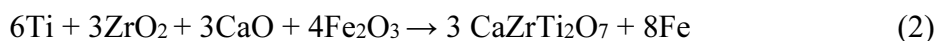
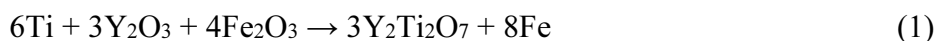
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Исследование направлено на решение актуальной проблемы замкнутого ядерного топливного цикла – обезвреживание отходов с высоким содержанием актинидов (ВАО), образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива. Продолжительность радиационной опасности этой группы отходов исчисляется сотнями тысяч лет. Одним из перспективных подходов к иммобилизации отходов с высоким содержанием актинидов является их изоморфное включение в химически, механически, радиационно-устойчивые минералоподобные матрицы, препятствующие попаданию радионуклидов в окружающую среду. Среди потенциальных матричных фаз для иммобилизации актинидсодержащей фракции отходов (далее ВАО) рассматриваются минералоподобные матрицы со структурой типа пирохлора. Структура пирохлора может включать значительные количества редкоземельных элементов и актинидов, циркония, а также способна аккумулировать в небольших количествах продукты коррозии – элементы группы железа и марганец.

Работа является продолжением исследований по использованию технологии СВС для иммобилизации долгоживущих ВАО в керамические матрицы на примере титанатного пирохлора $Y_2Ti_2O_7$ [1, 2]. Целью исследований на данном этапе является определение влияния количества вносимых ВАО на температуру горения (T_f), фазовый состав, способность атомов Ti замещаться на атомы Zr в структуре пирохлора, а также на пористость получаемых матриц.

Матрицы синтезировали на основе шихтовых составов для получения $Y_2Ti_2O_7$ (1) и $CaZrTi_2O_7$ (2) (этот минерал также предлагается в качестве матрицы для иммобилизации ВАО), взятых в необходимых соотношениях:



В шихту вводили также до 20 мас.% имитаторов ВАО: CeO_2 – 25,0; La_2O_3 – 50,7; ZrO_2 – 19,6; MnO_2 – 3,8; Fe_2O_3 – 0,9 (мас.%). Шихтовую смесь прессовали в виде цилиндров диаметром 30 мм до плотности 2,3 г/см³. Синтез проводили на воздухе.

Использование уравнений (1) и (2) для расчета состава шихты позволяет сбалансировать соотношение основных компонентов в матрице, ввести Zr и Ca в

структуру пирохлора, что необходимо для повышения его химической и радиационной стойкости, а также увеличения количества инкорпорированных четырехвалентных актиноидов.

Изучены условия синтеза, фазовый состав, изоморфная емкость и пористость получаемых матриц, в состав которых входят ВАО. В результате СВС получены образцы полифазной минералоподобной керамики на основе обогащенного цирконием пирохлора состава $Y_2(Ti_xZr_y)_2O_7$, где y составил от 17 до 24,5 ат. %. Кроме $Y_2(Ti_xZr_y)_2O_7$, в керамике могут присутствовать твердый раствор на основе ZrO_2 и перовскиты $LaTiO_3$ и $CaTiO_3$. Все эти фазы обладают хорошей способностью для включения в свои структуры актиноидов и редкоземельных элементов, высокой химической и радиационной стойкостью. Показано, что увеличение количества ВАО в шихте приводит к снижению в керамике доли $Y_2Ti_2O_7$, увеличению содержания ZrO_2 , $LaTiO_3$, $CaTiO_3$. При этом снижается степень замещения атомов Ti на Zr , что, очевидно, связано с недостаточной изоморфной емкостью пирохлора в рассматриваемых условиях. Установлено, что фаза $CaTiO_3$ является промежуточным продуктом синтеза. По данным РФА и ЭДС-анализа, все образцы полученных продуктов не содержали непро-реагировавших компонентов шихты, в том числе, и ВАО.

При увеличении содержания ВАО в шихте наблюдалось снижение T_g от 1600°C (без введения ВАО) до 1300°C (ВАО = 20 мас.%).

С ростом содержания в шихте ВАО пористость матриц увеличивается. Повышение T_g не привело к существенному снижению пористости.

Изучено влияние исходной плотности шихты на T_g и фазовый состав матриц. Показано, что с увеличением плотности (ρ) шихты T_g уменьшается от 1570°C ($\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$) до 1420°C ($\rho = 2,9 \text{ г/см}^3$). Изменение T_g привело к изменениям в фазовом составе матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-53-00084).

- [1] Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Ratnikov V.I., Ignat'eva T.I., Belikova A.F., Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of a pyrochlore-based ceramic for immobilization of long-lived high-level wastes, *Radiochemistry*, 2013, vol. 55, no. 6, pp. 629–633.
- [2] Barinova T. V., Podbolotov K. B., Borovinskaya I. P., Shchukin A. S., Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic matrices for immobilization of actinide-containing wastes, *Radiochemistry*, 2014, vol. 56, no. 5, pp. 554–559.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СВС

Т.В. Баринаова, И.П. Боровинская, Т.И. Игнатъева, Ю.Н. Баринов,
И.Д. Ковалев, А.С. Щукин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской
академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Данная работа является продолжением исследований закономерностей горения кремния в газообразном азоте в присутствии добавок органических соединений [1]. Было показано, что внесение добавок органических соединений от 1 до 7 молей на 1000 молей Si инициирует и интенсифицирует процесс горения кремния в азоте за счет образования активных газообразных продуктов, способствующих переводу реакции азотирования в газовую фазу. Экспериментальным путем были подобраны добавки на основе $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, позволившие перевести реакцию азотирования Si в газовую фазу и получить Si_3N_4 в виде поликристаллических волокон, образованных одномерными кристаллами различной морфологии [2]. Поликристаллические волокна с развитой структурой на основе Si_3N_4 могут быть использованы в различных областях техники, например, для получения волокнистых теплостойких композиционных материалов для авиационной промышленности, покрытий, фильтров глубокой очистки и тому подобных материалов.

Цель данного исследования – изучение влияния добавок $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на образование поликристаллических волокон Si_3N_4 . Шихтовые смеси насыпной плотности сжигали в сосуде постоянного давления объемом 2л в атмосфере азота ($P_{\text{N}_2} = 2\text{--}7$ МПа). Были изучены фазовый и элементный состав, структура получаемых продуктов в зависимости от давления азота и соотношения компонентов в шихтовых смесях. Измерения температуры горения показали, что она составляет 2220–2260 К (7 МПа). При этих температурах введенные добавки разлагаются с образованием активных промежуточных продуктов. Таким образом, горение проходит в атмосфере азота, содержащего большое количество газообразных продуктов распада добавок (например, оксидов углерода, аммиака) в присутствии активного углерода (сажа) и восстановленного металлического железа.

Структура продуктов горения при совместном использовании добавок $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 1. Продукт горения представляет собой Si_3N_4 со структурой волокон.

На рис. 2 представлена структура продукта при использовании только $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В этом случае продукт состоит из сплавленных между собой кристаллов Si_3N_4 , имеющих слоистое строение.

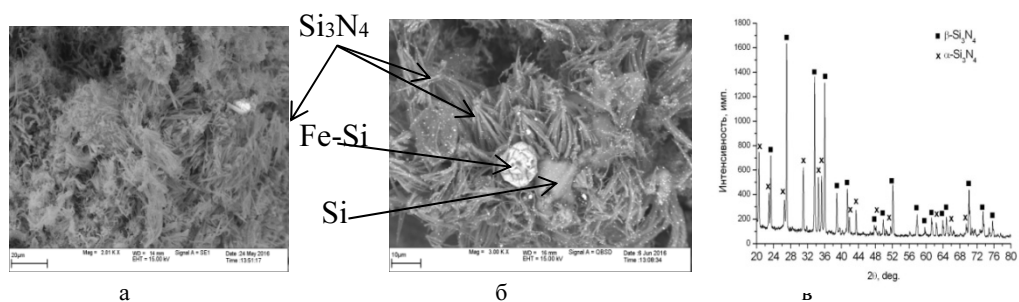


Рис.1 Микроструктура изломов центральной (а) и поверхностной областей (б) и дифрактограмма продукта центральной области (в); $[\text{Si} + 3\% (\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\% \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $P_{\text{N}_2} = 7$ МПа.

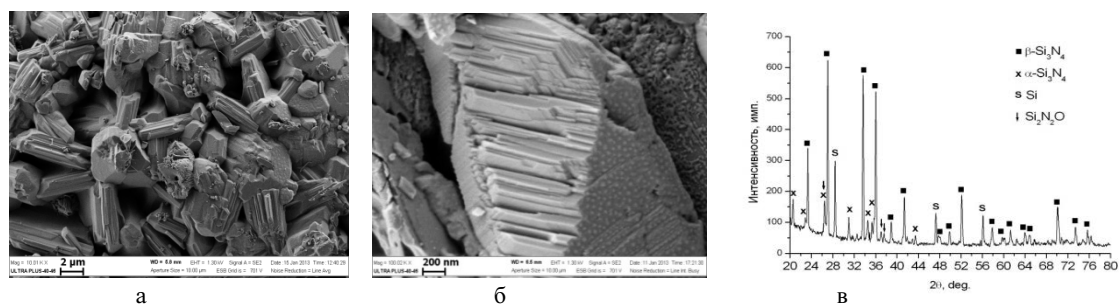


Рис.2. Микроструктура излома (а), кристалл Si_3N_4 (б) и дифрактограмма продукта (в); $[\text{Si} + 3\% (\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $P_{\text{N}_2} = 7$ МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00360).

- [1] Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Some specific features of the combustion of silicon in nitrogen in the presence of organic additives, *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1078–1082.
- [2] Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Barinov Yu.N., Shchukin A.S., Polycrystalline silicon nitride fibers by combustion synthesis, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2016, vol. 25, no. 4, in press.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СВС-ПРОДУКТОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ 13–14 ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (B, Al, Si) В РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗАХ

И.П. Боровинская

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: inna@ism.ac.ru

В докладе представлены результаты исследований некоторых особенностей СВС при создании неорганических материалов и изделий различного назначения. Основными объектами изучения являются тугоплавкие азот- и углерод-содержащие соединения бора, алюминия, кремния, твердые растворы и композиционные материалы на их основе, полученные при горении элементов в газообразном азоте и CO_2 . В доклад входят результаты научных исследований, уже нашедшие практическое применение, а также результаты, полученные в последнее время при проведении работ по планам НИР, проектам РАН и научным программам. Для обнаружения и исследования особенностей процессов СВС, влияющих на фазовый состав, структуру и свойства материалов, варьировались параметры горения и условия проведения экспериментов, в том числе: $T_{\text{г}}$, режимы горения (послойный, поверхностный), режимы остывания реакционных масс, атмосфера реагирующих газов (азот, CO_2) и их давление, состав исходной шихты и др. Приводятся примеры использования процессов СВС для синтеза наноразмерных порошков: нитридов, карбидов, оксинитридов, оксикарбидов при горении в N_2 и CO_2 и др., нанотрубок нитрида и карбида бора и тубулярных структур B_xC с различной морфологией. Процесс формирования продуктов горения проводили в условиях неравновесного структурообразования, при ускоренной кристаллизации продуктов горения, а также при переводе твердофазного механизма взаимодействия реагентов в газофазный, совмещения СВС с углестермическим восстановлением (горение в среде CO_2). В докладе представлены конкретные примеры особенностей процессов СВС, влияющих на формирование фазового состава, структуру, а также электрофизические, механические свойства и коррозионную стойкость материалов и изделий при прямом одностадийном синтезе, такие как: объемный эффект реакции азотирования, объемная усадка материала при смене режимов горения (поверхностный - послойный), формирование наноструктурированной керамики в процессе горения и др. Использование особенностей СВС продемонстрировано на материалах, уже нашедших практическое применение, таких как композиты на основе: BN с оксидами, боридами, карбидами металлов и неметаллов, Si_3N_4 с карбидами, нитридами и оксидами, AlN с боридами, TiN с интерметаллидами и др.

СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

И.П. Боровинская, Т.Г. Акопджанян, Е.А. Чемагина, Н.В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: inna@ism.ac.ru

Одной из важных задач современной электроники является синтез и применение сложных многокомпонентных твердых растворов, которые позволяют создавать новые приборы с широким диапазоном рабочих характеристик. С этой точки зрения перспективными материалами являются композиционные материалы на основе нитрида алюминия и карбида кремния, обладающие сочетанием диэлектрических и полупроводниковых свойств и способные работать в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред, в том числе при высоких уровнях радиации.

Важной задачей в решении проблемы создания материалов и изделий на основе твердых растворов $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ является синтез поликристаллической керамики с образованием непрерывных твердых растворов, как в виде порошков, так и в виде плотных компактов. Для получения компактов твердых растворов $\text{AlN}_x\text{--SiC}_{1-x}$ используют т.н. метод «сублимационного сэндвича» (ССМ), спекание при высоких температурах и горячее прессование заранее приготовленных порошков соединений AlN и SiC . Известны работы, посвященные использованию для синтеза поликристаллической керамики $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ процессов горения [1].

Целью данной работы является изучение возможности использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения твердых растворов $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$ при горении в газообразном азоте высокого давления смесей алюминия с карбидом кремния.

Синтез твердого раствора $\text{AlN}\text{--SiC}$ проводили в СВС-газостате высокого давления при давлении азота 70 МПа.

С помощью СЭМ-изображений состояния продуктов горения на разных стадиях их формирования, показано, что азотирование алюминия происходит в тонкой пленке расплава, в котором формируются равноосные частицы AlN , размер которых, скорее всего, сравним с толщиной пленки и составляет в среднем ~ 20 нм, рис. 1.

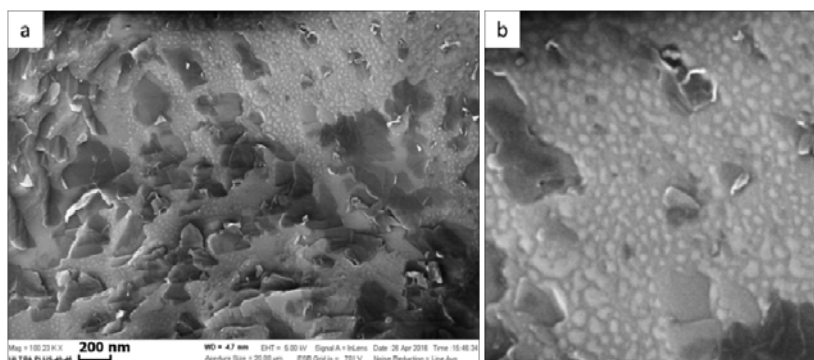


Рис. 1. СЭМ-изображение расплава алюминия с частицами AlN – общий вид (а) и его увеличенное изображение (b).

Высокое давление азота способствует активному азотированию алюминия и предотвращает диссоциацию нитрида. Частицы AlN с остатками расплава Al покрывают поверхность частиц SiC и диффундируют в его зерна, образуя твердый раствор $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$. Высокая температура и давление азота обеспечивают полноту протекания процесса образования твердого раствора.

Также, в данной работе в реакционной массе, в основном в межпоровом пространстве и больших порах обнаружены очень тонкие нанопроволоки, толщиной ~ 30 nm и длиной до 10 μm , рис. 2. Такие формы частиц свидетельствуют о наличии газозофазного механизма азотирования.

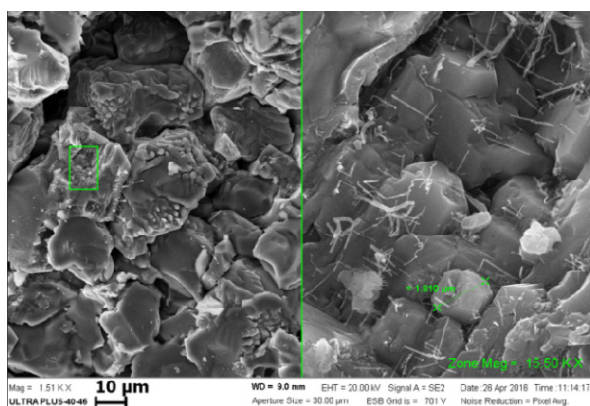


Рис. 2. СЭМ-изображение нанопроволок в межпоровом пространстве твердого раствора.

- [1] Xue H., Munir, Z.A., Synthesis of AlN-SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, vol. 17, nos. 15–16, pp. 1787–1792.

УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ

С.Н. Буравова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: svburavova@yandex.ru

Достижения в химии ударных волн привели к созданию нового класса *энергетических* материалов с уникальными свойствами. Поэтому понятен интерес к выяснению особенностей синтеза под действием ударной волны. Основной вопрос, который интересует исследователей - это условия возникновения реакции, временной режим ее протекания. Метод оптической пирометрии [1, 2] иллюстрирует особенности протекания ударно - волнового синтеза на примере прессованных смесей серы с металлами, такими как магний, алюминий, титан, медь. Для смесей с Mg, Al и Ti время достижения интенсивности теплового излучения не превышает 50 нс. Степень превращения для Mg/S (43/57) по оценкам оказалась равной 0.2 при давлении 24 ГПа, а для Al/S (55/45) – 0.5 при 27 ГПа, при этом температура для Mg/S составила 2800 К, для Al/S -3000 К, для Ti/S– 2250 К. Реакция в экзотермических смесях протекает чрезвычайно быстро, однако, степень превращения ее не велика. Обнаруженный высокий уровень излучения в первые моменты записи ударного сжатия гетерогенных образцов (инертных и реакционно-способных смесей) свидетельствует о возникновении реакции в локальных очагах разогрева. В настоящее время нет полной ясности о том, как возникает очаг и какие физические процессы приводят к его образованию. Главная причина такого непонимания – не удастся реалистично описать зависимость разрушения, пластического деформирования от формы, размера частиц и плотности образца с учетом динамического характера процессов.

Сопоставление твердофазного синтеза с высокоэнергетическими процессами позволяет установить некоторые особенности ударно-волнового характера. Ситуация, аналогичная детонации Чепмена–Жуге в мощных ВВ, теоретически возможна, если плотность продуктов синтеза будет *меньше*, чем начальная плотность твердых реагентов, (процесс контролируется испарением продуктов или летучими примесями) и если кинетика химических реакций обеспечивает быстрое протекание процесса. Проведенные эксперименты, однако, свидетельствуют о невозможности детонационного режима ударно-волнового синтеза [3].

Представляет интерес сопоставить поведения твердофазного синтеза и процесса разложения взрывчатых веществ с малой скоростью распространения [4], которые характеризуются близкими условиями нагружения. В литературе этот процесс называют по-разному: детонация с малой скоростью, волновое горение, низкоскоростной режим взрывчатого превращения. Заметим, твердофазный синтез тратит время на смешение компонентов и образование тесного контакта, в отличие от разложения взрывчатых веществ, где топливо и окислитель находятся в одной молекуле. И, тем не менее, реакция при

низкоскоростном разложении имеет широкую зону реагирования, характеризуется инициированием реакции в очагах с последующим догоранием. На основе сопоставления можно предположить, что в ударно-волновом синтезе возможно догорание реакционной смеси после инициирования ее в горячих очагах. При нагружении смеси магний - сера ударной волной от заряда Т/Г 50/50, экспериментально наблюдался вторичный постепенный подъем температуры, что свидетельствует о догорании реакционной смеси после прохождения фронта ударной волны [1, 2].

Часто ударно-волновой синтез сравнивают с безгазовым горением. В [5] отмечается фундаментальное отличие между процессами. СВС основан на процессах тепло-массопереноса реагирующих компонентов, скорость фронта горения оказывается много медленнее, чем скорость ударно-волнового синтеза. Например, скорость волны горения термита ($\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, пористость 50%, плотность 2.15 г/см^3) составляет 1 см/с , что сопровождается выделением 8.5 кДж/см^3 химической энергии, при этом мощность превращения равна 8.5 кВт/см^2 . Мощность превращения химической энергии при ударно-волновом синтезе термита составляет 0.85 ГВт/см^2 , что на 5 порядков больше по величине. Процессы безгазового горения и ударно-волнового синтеза отличаются достигаемой температурой. В процессах горения, давление низкое и адиабатическая температура ограничивается испарением компонентов. Высокое давление при твердофазном синтезе увеличивает температуру парообразования, и адиабатическая температура достигает высокой величины. Mark B. Boslough обращает внимание на тепловую природу ударно-волнового синтеза. Оценка эффективности "полезной работы", как отношение количество совершенной единицей массы работы к теплоте реакции оказалась отрицательной величиной, в то время как для высокоскоростного ВВ составляет 98%. Оценка эффективности "полезного тепла," как отношения общего количества (теплота реакции + работа) к теплоте реакции показала 2%, для ВВ, и 129% - для пористого термита. Автор отмечает, что для применения, где требуется получить большое количество тепловой энергии по возможности быстрее, ударно-инициированная реакционная смесь более полезна, чем безгазовое горение или детонация мощного ВВ.

Проведенный анализ позволяет высказать гипотезу, что ударно-волновой синтез возможно провести, увеличив степень превращения, если процесс догорания организовать в режиме безгазового горения.

- [1] М.Ф. Гоголя, И.М. Воскобойников, А.Ю. Долгобородов, Н.С. Дорохов, М.А. Бражников, *Химическая физика*, 1991, т. 10, с.420.
- [2] М.Ф. Гоголя, М.А. Бражников, *Химическая физика*, 1994, т. 13 (11), с. 883.
- [3] Ф.-Х. Джетте, С. Горошин, А. Дж. Хиггенс, Дж. Дж. Ли, Экспериментальное исследование безгазовой детонации в смесях металл-сера, *ФГВ*, 2009, т. 45, №2.
- [4] Сулимов А.А., Обменин А.В., Коротков А.И., О низкоскоростном режиме взрывчатого превращения в зарядах твердого ВВ высокой плотности. *Труды III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву*, 1972, М.: Наука, сс. 464–469.
- [5] M.B. Boslough, *J. Chem. Phys.*, 1990, vol. 103, no. 3, pp. 1839–1848.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ СВС МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ХРОНОСКОПИИ НАНОСЕКУНДНОГО РАЗРЕШЕНИЯ

П.Ю. Гуляев

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

e-mail: P_Gulyaev@ugrasu.ru

Новые телевизионные измерительные комплексы на основе высокоскоростных CMOS-фотоматриц, использующие в канале оптико-электронного преобразования функциональные режимы мультиэкспозиции и «глобального затвора» [1], значительно расширяют возможности изучения быстрых процессов горения СВС, за счет многократной регистрация изображения движущегося объекта с наносекундными задержками между кадрами [2]. На рис. 1(a) показан пример микро-видеосъемки 2D поля $T(x,y)$ температур волны горения в момент времени t , а на рис 1(b) принцип измерения средней скорости волны горения $\langle V_x \rangle$ вдоль выделенной строки с координатой Y [3]. Высокое пространственное разрешение (1200×800 pxl), малое время мультиэкспозиции (30 ns) и межкадровый интервал ($\Delta t \leq 1$ ms) обеспечивают подробный анализ эволюции тонкой тепловой структуры волны горения СВС [4].

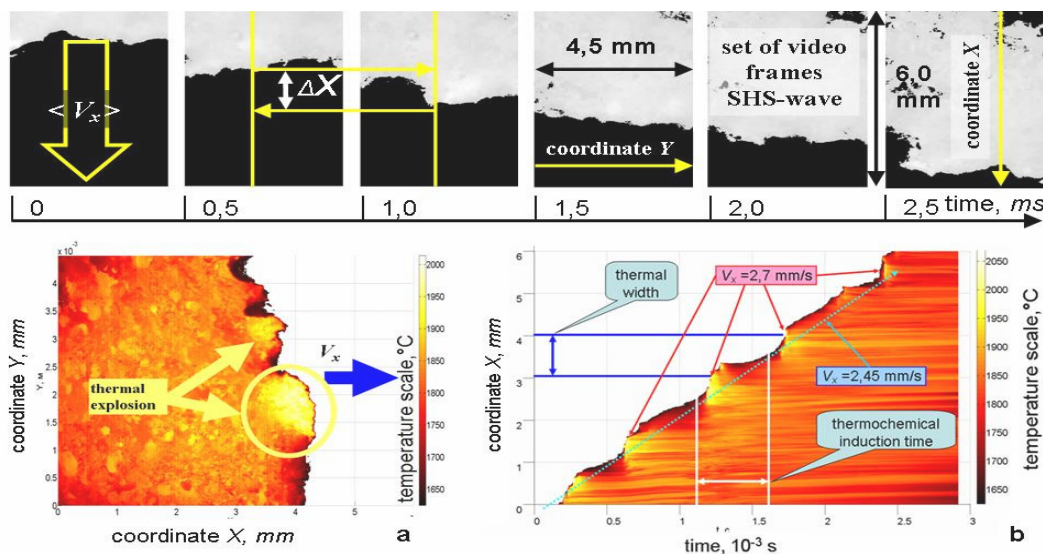


Рис. 1. а – поле температур $T(x, y)$, при $t = \text{const}$; б – температурная хронограмма $T(x, t)$ и функция движения фронта $X = f(t)$ вдоль одной строки, при $Y = \text{const}$.

Конечный результат 2D-визуализации теплопереноса волны СВС получен путем межкадровой разности координат $\Delta X(t, y) = X(t, y) - X(t - \Delta t, y)$ волнового

фронта по всей серии тепловизионных видеок кадров и приведен на рис.2. При замене переменных $x = \langle V_x \rangle t$ хронограмма становится полем скоростей $V(x, y)$.

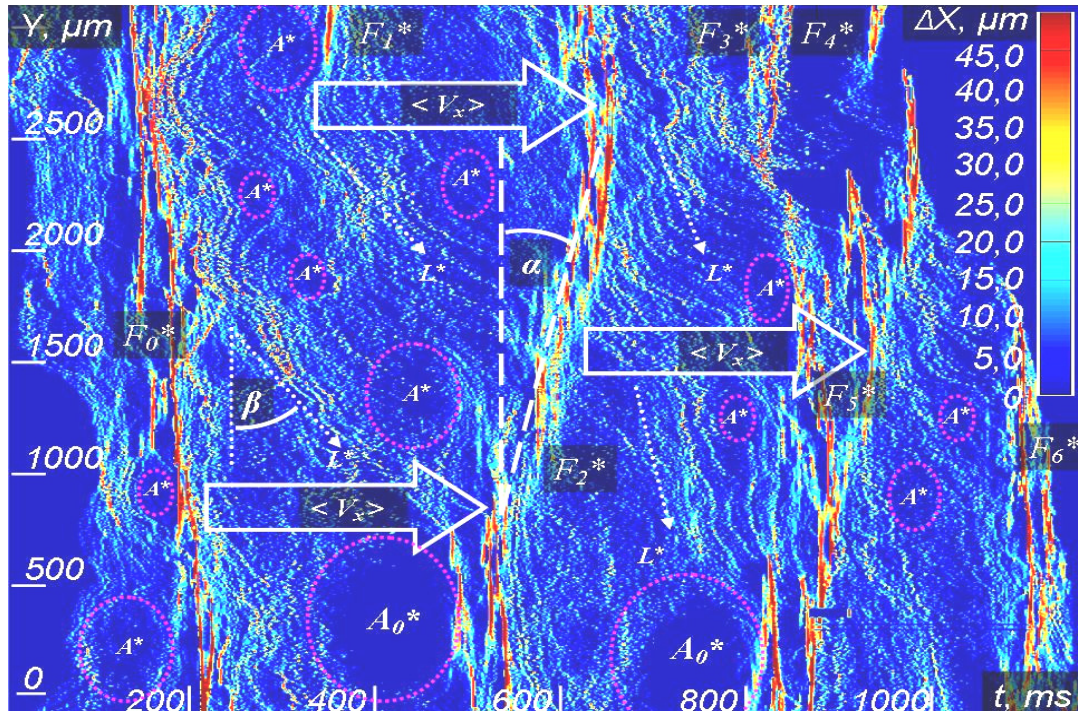


Рис. 2. Поле мгновенных скоростей теплопереноса $V(x,y) = \Delta X / \Delta t$ в волне СВС: F_i^* - дискретный фронт тепловыделения; L^* - линии эстафетного горения; A_i^* - ареал диффузионного выравнивания; $\sin(\alpha)F_i^*$ и $\sin(\beta)L^*$ - нарушение когерентности волны (время и пространство локализации).

Обнаруженная структура волны может объясняться конкуренцией механизмов тепло- массообмена и нелинейным характером изменения коэффициентов теплопроводности или диффузии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-42-00106 и № 15-48-00100.

- [1] K.A. Borodina, S.A. Sorokina, A.G. Bebiya, M.P. Boronenko and P.Yu. Gulyaev, Per-pixel adjustment of the afterglow effect EOC screen, *JPCS*, 2016, vol. 741, no. 1, 012139.
- [2] M.P. Boronenko, P.Yu. Gulyaev, A.E. Seregin, A.G. Bebiya, Increasing accuracy of high temperature and speed processes micropyrrometry, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2015, vol. 93, no. 1, 012021.
- [3] P.Y. Gulyaev, H. Cui, I.P. Gulyaev, I.V. Milyukova, Temperature measurements for Ni-Al and Ti-Al phase control in SHS Synthesis and plasma spray processes, *High Temperatures-High Pressures*, 2015, vol. 44, no. 2, pp. 83–92.
- [4] X. Song, H. Cui, L. Cao, P.Y. Gulyaev, Microstructure and evolution of $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{NiAl}$ composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, vol. 26, no. 7, pp. 1878–1884.

ДИСКРЕТНОСТЬ И ЭРГОДИЧНОСТЬ ПРОЦЕССА СВС В ХРОНОГРАФИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ МИКРОТЕПЛОВИЗИОННЫХ ДАННЫХ

А.В. Долматов, П.Ю. Гуляев, И.В. Милюкова, В.А. Мокрушин

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

e-mail: adolmatov@bk.ru

Изучение структуры тепловой волны СВС невозможно без регистрации данных с высоким пространственным и временным разрешением. Однако дискретность данного процесса ограничивает на микроуровне точность контроля ряда показателей структурной макрокинетики [1, 2]. В частности, типичная погрешность современных методов измерения скорости фронта реакции не опускается ниже 1%. Это является одной из преград к построению такого звена в технологии СВС как средство экспресс-диагностики свойств продукта по параметрам структуры тепловой волны стационарного горения [3].

Повысить точность экспериментальных методов можно за счет привлечения дополнительных закономерностей исследуемого явления. В настоящей работе предлагается оригинальная методика обработки результатов скоростной микротепловизионной съемки [4, 5]. Для определения макропараметров процесса СВС она опирается на пространственную и временную когерентность температуры в микрообластях. Предлагаемый подход визуализации экспериментальных данных позволяет рассчитать такое оптическое увеличение системы контроля, при котором на макроуровне проявляется эргодичность СВС в режиме волнового горения, а объем выборки для оценки показателей структурной макрокинетики становится на 3–4 порядка больше, чем у современных методов измерения (рис. 1). Так апробация методики показала, что погрешность измерения скорости фронта по данным микротепловизионного контроля на оптимальном оптическом увеличении достигает 0.01%.

Разработанная методика позволяет уверенно распознавать отдельные очаги горения в волне СВС и исследовать динамику их температурного поля на стадии роста геометрических размеров. Такую стадию авторы условно назвали стадией вспышки (рис. 2). Использование свойства эргодичности волнового горения позволило с малым доверительным интервалом (коэффициент вариации около 0.3% на уровне значимости 0.05) оценить такие показатели процесса СВС как время задержки воспламенения, время вспышки (время увеличения площади очага), скорость роста и характерный размер очагов в нормальном и тангенциальном направлении по отношению к фронту реакции.

Методика реализована в уникальном программном обеспечении и интегрирована в оригинальный комплекс скоростного микротепловизионного анализа.

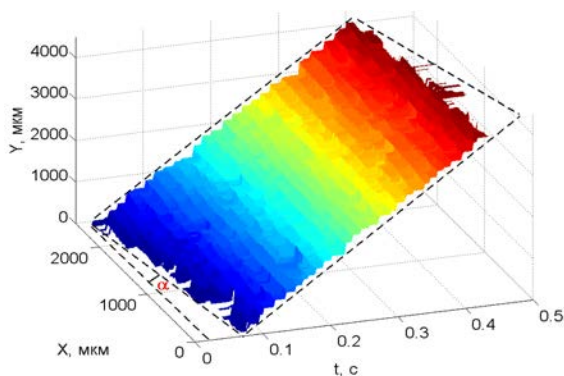


Рис. 1. Визуализация эргодичности процесса СВС в волновом режиме на основе микротепловизионных данных о положении фронта реакции

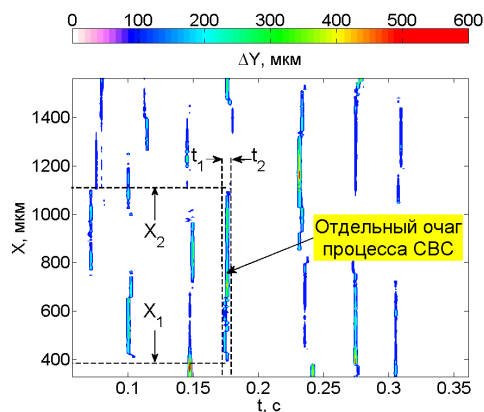


Рис. 2. Визуализация очагов горения на стадии вспышки

Использование современных технологий обработки изображений и параллельных вычислений позволяет измерять показатели процесса СВС в течении нескольких секунд. В работе приводятся результаты апробации микротепловизионного комплекса при изучении структурной макрокинетики в системе Ni–Al с пространственным и временным разрешением 5.8 мкм и 1 мс соответственно. Для перечисленных выше показателей получены экспериментальные зависимости от доли и дисперсности инертной добавки, а также отражено поведение величины и направления вектора теплового потока при смене режима горения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №15-48-00100.

- [1] Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС процессах (на примере синтеза боридов), *Физика горения и взрыва*, 1981, Т. 16, №1, сс. 79–90.
- [2] Рогачев А.С., Мукасян А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (Обзор), *Физика горения и взрыва*, 2015, Т. 51, № 1, сс. 66-76.
- [3] Бересток Г.М., Гуляев П.Ю., Долматов А.В., Милюкова И.В. Система оптического контроля тепловых параметров процесса СВ-синтеза, *Современные научные исследования и инновации*, 2015, №2-2 (46), сс. 71–81.
- [4] Долматов А.В., Пинчук М.В., Сергейчев А.В. Оптические измерения и анализ тепловой микроструктуры волны СВС в системе Ni–Al, *Вестник Югорского Государственного Университета*, 2015, №2 (37), сс. 14–26.
- [5] Kotvanova M., Blinova N., Gulyaev P., Dolmatov A., Pavlova S. Evaluation of combustion temperature and combustion speed of the SHS of titanium oxide bronze, in *Abstr. XIII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS XIII)*, 2015, pp. 160–161.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАХ-ФАЗЫ Cr_2AlC В ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ

Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

e-mail: zamulaeva@gmail.com

При получении покрытия состава Cr_2AlC непростой задачей остаётся достижение фазовой чистоты. Так, для тонкопленочных магнетронных покрытий необходимы высокие температуры подложки, а в случае напыления покрытия из трех элементных мишеней (Cr, Al, C) – его последующий термический отжиг. Нанесение покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ) при использовании электродного материала из МАХ- фазы технологически является не менее сложным процессом. На поверхности обрабатываемой подложки (катода) под действием импульсных тепловых нагрузок происходят микрометаллургические процессы, перемешивание материалов катода и электрода (анода) и взаимодействие с газовой средой, что влияет на фазовый состав покрытия.

В случае высокоэнергетического режима в токе аргона на начальной стадии формирования электроискрового покрытия образуется слой карбида титана в результате протекания химической реакции между электродом Cr_2AlC и титаном подложки, который в дальнейшем выполняет положительную роль диффузионного барьера. В низкоэнергетическом режиме химическая реакция между электродом Cr_2AlC и титаном не завершаются на протяжении всего цикла электроискровой обработки и МАХ-фаза практически полностью расходуется в реакции [1].

Дилемма выбора высоко- или низкоэнергетического режима заключается в невозможности одновременно совместить желаемые свойства покрытия (шероховатость, состав, структура, однородность, толщина и пр.). На высокоэнергетическом режиме можно получить сравнительно толстое покрытие 70-80 мкм со значительным содержанием МАХ- фазы Cr_2AlC , но при этом покрытие имеет слишком высокую шероховатость. Во втором случае, при низкой энергии разряда, имеем незначительную шероховатость покрытия, но при этом не получаем нужного фазового состава.

Для получения МАХ-фазы на низкоэнергетическом режиме опробованы два варианта: нагрев покрытия и предварительное создание подслоя карбида титана. При наличии необходимого элементного состава покрытие преимущественно состоит из МАХ-фазы при отжиге в течение часа 1 при 700°C на воздухе (рис. 1). Предварительно сформированный подслоя карбида титана, препятствует диффузии титана из подложки в покрытие в процессе ЭИЛ, тем самым предотвращая химическое взаимодействие Cr_2AlC с титаном.

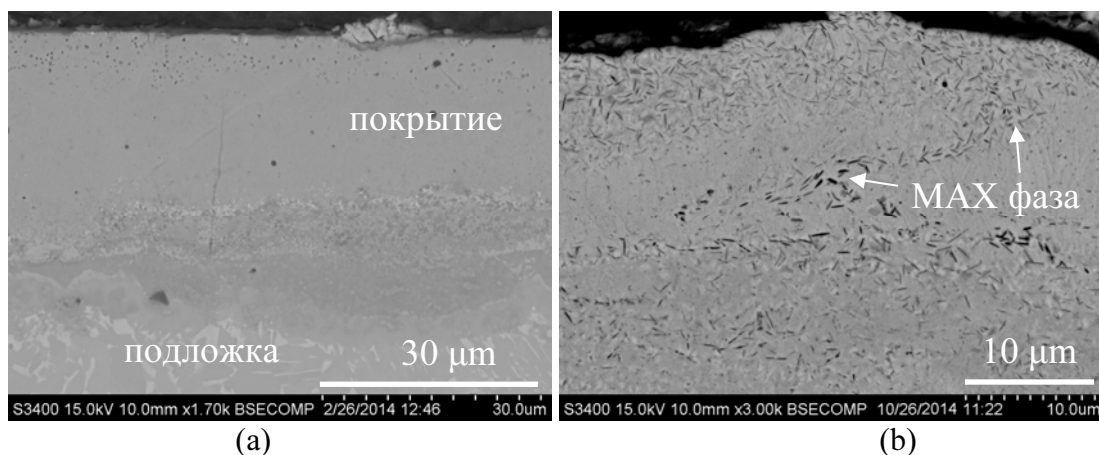


Рис. 1 Микроструктура исходного (а) и отожженного при 700°C в течение 1 часа (б) покрытия, осажденного на низкоэнергетическом режиме

Методами СЭМ, РСА, ОЭСТР, РФС исследованы структурно-фазовые состояния покрытий. Покрытия после отжига, а также нанесенные на подслои из TiC, обладают высокой износостойкостью, а их коэффициенты трения при температурах 25 и 700°C имеют значения 0,6 и 0,4, соответственно. Испытания на стойкость к высокотемпературному окислению показали, что покрытия успешно защищают титановый сплав до $T = 1000^\circ\text{C}$ благодаря появлению на поверхности защитных оксидных пленок из Al_2O_3 , Cr_2O_3 , а причиной их разрушения является образование сквозных трещин, по которым кислород проникает вглубь до подложки с образованием TiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 14-19-00273).

- [1] Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Petrzhik M.I., Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr_2AlC based coatings on titanium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 235, pp. 454–460.
- [2] Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Conditions for formation of MAX phase Cr_2AlC in electrospark coatings deposited onto titanium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 298, pp. 15–23.

РАЗВИТИЕ ИДЕЙ А.Г. МЕРЖАНОВА В ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ЗАЖИГАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В.Е. Зарко¹, А.Г. Князева^{2,3}

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, 63090 Россия,

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия

³Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

e-mail: zarko@kinetics.nsc.ru

Трудами А.Г. Мержанова и его учеников были заложены основы построения современных тепловых моделей зажигания конденсированных систем. Эти модели базировались на представлениях о протекании экзотермических реакций в конденсированной фазе, развитых в трудах Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого. Теплофизические модели зажигания конденсированных веществ с поверхности с использованием внешних источников разной физической природы хорошо описаны в классических и не так давно появившихся монографиях.

Настоящая работа содержит краткий обзор представлений А.Г. Мержанова в этой области. Они в значительной мере были воплощены в его совместных публикациях с А.Э. Аверсоном, В.В. Барзыкиным и В.И. Розенбандом. В дальнейшем ряд дополнительных идей был реализован в трудах В.Н. Виллюнова, И.С. Любченко, Б.С. Сеплярского, А.М. Гришина и др. В обзоре даны определения стадий зажигания и представлена классификация критериев зажигания, предложенных разными авторами. Будут также названы различные виды зажигания, известные в смежных областях.

На практике нередко возникает необходимость изучения зажигания в достаточно сложных теплофизических условиях, когда требуется получить решение сопряженных задач теплопроводности с химическим тепловыделением. Это, например, задачи о зажигании реагирующих веществ горячими телами различной геометрии, зажигание через преграду, через слой образующегося продукта, инициирование реакции в составных зарядах гетерогенных систем и т.п. В докладе приведены примеры, иллюстрирующие возможности приближенных аналитических методов и реализации различных критериев при наличии сопряженного теплообмена.

К усложненным моделям зажигания относим модели, учитывающие стадийность реакций, модели с учетом фазовых переходов, механических напряжений, коротким лазерным импульсом в условиях сопряженного теплообмена, и др.

Особого внимания требуют анализ явления устойчивости зажигания, определение критических условий при зажигании импульсными источниками тепла, расчет устойчивости переходного процесса от зажигания к горению, учет особенностей зажигания радиационным потоком переменной интенсивности. Такого рода задачи имеют не только теоретическое, но и важное практическое значение.

Работа выполнена при поддержке РНФ (соглашение 16-19-10091).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 1-[2,2-бис(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ]-4- НИТРОПИРАЗОЛА

В.В. Захаров¹, И.Н. Зюзин¹, Б.Л. Корсунский¹, Д.Б. Лемперт¹,
Н.В. Чуканов¹, Шу Юаньцзе²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, Shanxi, China

e-mail: kors36@mail.ru

Термическое разложение перспективного энергоёмкого соединения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола (**I**) в связи с проблемой его термической стабильности изучено методами ДСК и ТГ в неізотермическом режиме в диапазоне температур 30–350°C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, при различных линейных скоростях нагрева (от 2°C/мин до 10°C/мин), продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин и массе навесок 5.2–9.5 мг.

Результаты представлены на рис. 1 и 2. Теплота плавления **I** составляет 31.0 кДж/моль. Теплота разложения **I** в исследованном диапазоне температур равна 310.6 кДж/моль.

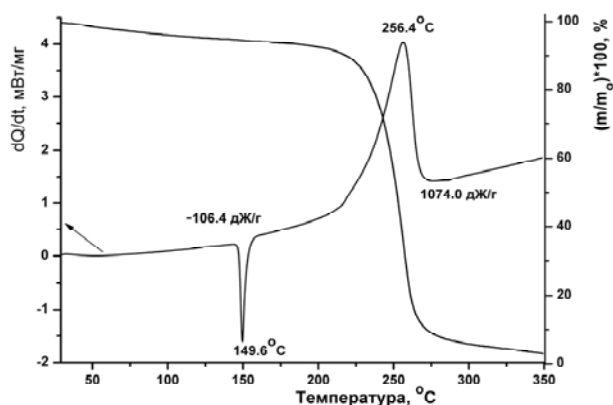


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ для **I** при скорости нагрева 4°C/мин.

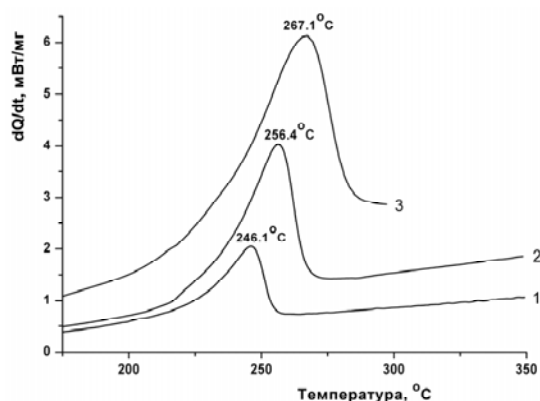


Рис. 2. Дифференциальные кривые тепловыделения в области термического разложения **I** при различных скоростях нагрева (°C/мин): 2 (**1**), 4 (**2**), и 10 (**3**).

Для определения кинетических параметров термического разложения использованы уравнения Киссинджера (1) [1], и Озавы (2) [2]:

$$\ln\left(\frac{\nu}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (1) \qquad \lg \nu + \frac{0.4567E}{RT_{\max}} = C \quad (2)$$

где ν – скорость нагрева образца, $T_{\max}$ – значения температур, при которых скорости тепловыделения имеют максимальное значение при различных скоростях нагрева образцов. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения **I**, определенные из уравнения (1), равны соответственно 169.8 ± 14.3 кДж/моль и $10^{(13.3 \pm 1.7)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9993$). Обработка этих данных по уравнению (2) дает для энергии активации значение 169.9 ± 13.6 кДж/моль ($r = 0.9936$), хорошо согласующееся с полученным по уравнению Киссинджера. Масс-спектрометрический анализ, проведенный синхронно с измерением тепловых эффектов, свидетельствуют об образовании N_2O и H_2O в качестве основных газообразных продуктов термического разложения **I**. Наблюдалось также выделение NO_2 и N_2 . Полученные результаты могут быть использованы для оценки термической стабильности изученного вещества в заданных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.613.21.0043, RFMEFI61315X0043).

- [1] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706.
- [2] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, vol. 38, pp. 1881–1886.

О ВОЗМОЖНОСТИ БЕЗГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

С.А. Зелепугин^{1,2}, О.В. Иванова¹

¹Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: szel@yandex.ru

В работах академиков А.Г. Мержанова и В.Е. Фортова [1, 2] была предпринята попытка теоретически обосновать возможность безгазовой детонации в конденсированных системах. В дальнейшем активно проводились исследования, направленные на экспериментальное подтверждение данной теории [3–5]. Однако работы, опубликованные в последние годы [6–9], показывают, что процесс безгазовой детонации в конденсированных системах к настоящему времени в чистом виде не реализован. Показана возможность реализации близких процессов малогазовой детонации [6, 7], необходимым условием которых является высокая скорость протекания экзотермической реакции синтеза, сопровождаемая переходом продукта и, возможно, частично исходных компонентов, в газообразное состояние.

В данной работе численно на основе математической модели многокомпонентной среды проведены исследования процессов синтеза в смесях алюминий–сера и алюминий–фторопласт, помещенных в цилиндрические ампулы сохранения, в условиях взрывного нагружения. В ходе взрывного обжатия ампул в реагирующих смесях протекают экзотермические реакции со значительным энерговыделением, что с одной стороны может привести к детонационноподобному распространению химической реакции в смеси, а с другой стороны, к проблемам в виде растрескивания ампул, а также их полному разрушению [8]. В [8] представлены также экспериментальные результаты исследований таких процессов.

Исходя из анализа численных и экспериментальных результатов можно предположить следующую динамику распространения ударных волн при синтезе в цилиндрических ампулах сохранения, подвергаемых взрывному нагружению. При распространении проходящей ударной волны вдоль образца в смеси инициируется экзотермическая реакция. Проходящая вдоль стенок ампулы ударная волна, отражаясь от нижней крышки ампулы в виде волны сжатия, встречается в нижней части ампулы с ударной волной, распространяющейся в смеси, что приводит к резкому повышению давления и скорости химических превращений в нижней части смеси. Высокая скорость тепловыделения в ходе химической реакции приводят к образованию газовой фазы, что в свою очередь ведет к резкому росту давления и является причиной разрушения ампул.

Оценено влияние начальной дисперсности реагирующих компонентов смеси на степень разрушения цилиндрических ампул. Установлено, что чем выше начальная дисперсность компонентов смеси, тем интенсивнее повреждения ампулы, приводящие к полному разрушению корпуса ампулы.

Проведенные исследования показывают, что теоретических предположений [1, 2] недостаточно для реализации режимов безгазовой детонации в конденсированных системах. Необходимым условием является высокая скорость протекания экзотермической реакции синтеза, сопровождаемая переходом веществ в газообразное состояние, что означает переход от безгазового режима в малогазовый.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00666).

- [1] Ю.А. Гордополов, В.С. Трофимов, А.Г. Мержанов, О возможности безгазовой детонации конденсированных систем, *Доклады Академии наук*, 1995. Т. 341, № 3, сс. 327–329.
- [2] А.С. Штейнберг, В.А. Князик, В.Е. Фортов, О возможности безгазовой детонации конденсированных систем, *Доклады Академии наук*, 1994, Т. 336, № 1, сс. 71–74.
- [3] А.Ю. Долгобородов, М.Н. Махов, А.Н. Стрелецкий и др., О возможности детонации в механоактивированном композите алюминий–фторопласт, *Химическая физика*, 2004. Т. 23, № 9, сс. 85–88.
- [4] А.Ю. Долгобородов, М.Н. Махов, И.В. Колбанев И.В. и др., Детонация в смеси алюминий–фторопласт, *Письма в ЖЭТФ*, 2005, Т. 81, вып. 7, сс. 395–398.
- [5] Л.Г. Болховитинов, С.С. Бацанов, К теории твердофазной детонации, *Физика горения и взрыва*, 2007, Т. 43, № 2, сс. 108–110.
- [6] А.Ю. Долгобородов, Механоактивированные энергетические композиты окислитель–горючее, *Физика горения и взрыва*, 2015, Т. 51, № 1, сс. 102–116.
- [7] С.А. Рашковский, А.Ю. Долгобородов, Механизм малогазовой детонации в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях, *Письма в ЖТФ*, 2015, Том 41, вып. 12, сс. 24–31.
- [8] S. Zelepugin, O. Ivanova, A. Yunoshev, A. Zelepugin, Destruction of cylinder ampoules with solid phase reactive mixtures under explosive loading, *Letters on materials*, 2015, Vol. 5(4), pp. 468–472.
- [9] Л.И. Леонтьев, М.И. Алымов, Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 2. Порошковые материалы, *Известия вузов. Черная металлургия*, 2016. Т. 59, № 5, сс. 306–313.

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СВС МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ

М.Х. Зиятдинов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail ziatdinovm@mail.ru

В основе большинства металлургических процессов лежат экзотермические реакции. Выплавка чугуна в доменных печах, стали в конвертерах, получение агломерата и др. относятся к пирометаллургическим процессам, в которых для достижения высокой температуры используется горение углеродного топлива: уголь, кокс, газ, мазут и др. Такое горение, как и горение в тепловых агрегатах, относится к энергетическому горению, единственной целью которого является получение тепловой энергии. Кроме того, в металлургии широко используется технологическое горение. Целью осуществления такого горения является не выделение тепла, а производство «золы». К яркому примеру такого горения относится металлотермический процесс. Здесь обменные экзотермические реакции используют для получения металлов и сплавов.

В современной металлургии в технологических процессах широко применяют порошковые материалы. Переход на порошкообразное сырье интенсифицирует процессы восстановления и повышает степень извлечения металлов. В порошковом виде используют компоненты смесей для агломерационного процесса, порошковую шихту вдувают в доменную печь, твердофазное восстановление порошковой руды используют при производстве металлизированных окатышей и т. д. В классическом металлотермическом процессе экзотермическая реакция локально возбуждается в смесях порошков окислов и металлов восстановителей. По завершении такой реакции образуется целевой металл и оксидный шлак. В ряде процессов оксиды металлов предварительно превращают в галогениды, а в качестве металлов-восстановителей используют Са, Mg, Si и другие высокоактивные элементы.

Общие принципы металлотермического процесса используются в новом технологическом процессе, основанном на эксплуатации обменных экзотермических реакций без участия кислорода. Особенностью такого процесса является отсутствие фазоразделения. Такая бесшлаковая металлотермия близка к классическому синтезу горением – СВС процессу, в основе которого лежат реакции прямого синтеза из элементов. СВС, также как и металлотермия, относится к технологическому горению. Новый технологический процесс можно охарактеризовать как «бесшлаковая металлотермия» или «металлургический СВС процесс».

Разработана специализированная промышленная СВС технология получения материалов на основе тугоплавких неорганических соединений для сталеплавильного и доменного производств. Впервые создано многотоннажное СВС производство. Таким образом, удалось доказать, что СВС метод может является не только «пробирочным» научным направлением, но и экономически

эффективной промышленной технологией. На основе анализа достижений в области традиционного СВС процесса разработан новый подход к его реализации и показана возможность применения продуктов синтеза в металлургии путем вовлечения систем, содержащих ферросплавы.

Исследование закономерностей и механизма послойного горения ванадия, хрома феррованадия, феррохрома и ферросилиция в азоте и горения в системах Ti–B–Fe и Ti–Si–Fe показало, что металлургический СВС процесс может быть реализован в 3-х режимах: безгазовом, газопоглощающем и газовыделяющем. Закономерности и механизм горения в этих системах качественно отличаются. Поверхностный режим горения при азотировании ферросплавов и металлов формируется при возникновении фильтрационных затруднений. Использование принудительной фильтрации расширяет возможность реализации СВС процесса в гибридных системах в область более низких давлений и больших размеров частиц металла и способствует возникновению режима горения в условиях сверхадиабатического разогрева формированию инверсной волны горения. Для интенсификации синтеза горением в слабоэкзотермичных смесях впервые реализован принцип термического сопряжения в гибридных системах с использованием металлургического варианта СВС процесса. При безгазовом и фильтрационном режимах горения реализуются различные механизмы тепловой активации. В первом случае тепло от реакции-донора возбуждает реакцию-акцептор преимущественно за счет кондуктивной теплопередачи. А во втором – конвективного его переноса газообразным реагентом.

Создано специализированное промышленное оборудование – ряд СВС реакторов с рабочим объемом 0.06, 0.15 и 0.3 м³ – для серийного производства продукции на основе тугоплавких неорганических соединений для металлургии. Освоено промышленное СВС производство композиционных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в Магнитогорске на производственных площадях Научно-технической производственной фирмы Эталон. Мощность нового производства до 5 тыс. тонн СВС продукции в год.

Внедрены и испытаны в промышленных масштабах технологии выплавки сталей с использованием композиционных СВС лигатур: азотированного феррованадия, феррохрома, ферросилиция, ферросиликотитана, бориды ферротитана и др. Таким образом, в России впервые создана промышленная СВС технология производства азотсодержащих легирующих сплавов ванадия, хрома, кремния и др металлов, а также титансодержащих комплексных лигатур и огнеупоров. Новые композиционные легирующие материалы не имеют аналогов. Они сочетают высокую концентрацию азота и бора с максимальной плотностью, что позволяют экономически эффективно выплавлять азот- и борсодержащие стали.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ Co–Ni КАТАЛИЗАТОРЫ НА СТЕКЛОТКАННОМ НОСИТЕЛЕ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ «СЖИГАНИЯ В РАСТВОРЕ»

З.Р. Исмагилов^{1,2}, Н.В. Шикина¹, С.А. Яшник¹, З.А. Мансуров³

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия

³Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанный Мержановым [1–3], является перспективным для получения в режиме горения наноматериалов: нанопорошков, пленок и компактных материалов. Этот метод может быть успешно использован при синтезе наноразмерных катализаторов для решения экологических проблем в различных промышленных процессах, связанных с сжиганием и переработкой углеводородов, обеспечивая комплексную очистку от CO, NO_x и CH. Стабилизация наночастиц активного компонента в матрице носителя является важной задачей, определяющей практическое использование наноразмерных каталитических систем. Мы использовали метод «сжигания в растворе» (модификация СВС), основанный на экзотермической реакции смеси предшественников активного компонента и топливной добавки, нанесенных на носитель, с кислородом. Формирование наночастиц активного компонента в момент образования кратковременной тепловой волны позволит закрепить их на поверхности носителя, что предотвратит спекание частиц при последующих термообработках. Работа посвящена разработке низкопроцентных Co–Ni катализаторов на стеклотканном носителе и их исследование в различных каталитических процессах.

Катализаторы были синтезированы путем пропитки стеклоткани марки КС-11-ЛА водными растворами нитратов кобальта и никеля с топливной добавкой глицина. Мольное соотношение MeO/глицин составило 1/4. Пропитанные стеклоткани высушивали под лампой и прокачивали при 400°C. Суммарное содержание оксидов металлов составило 0.2–1.5 масс. % при соотношении CoO/NiO от 100/0 до 0/100. Катализаторы были исследованы методами РФА, ПЭМ, СЭМ, АСМ, ЭСДО, H₂-ТПВ. Каталитическая активность была изучена в реакциях сухого риформинга метана и глубокого окисления CO, CH₄, C₄H₁₀.

По данным РФА и ЭСДО установлено, что структура активного компонента зависит от соотношения CoO/NiO и формируется как Co₃O₄ и (Co,Ni)Co₂O₄ шпинели или как NiO. Частицы активного компонента размером преимущественно 10 нм равномерно распределены в приповерхностном слое носителя (Рис. 1) и прочно связаны с поверхностью стеклоткани. В специальном эксперименте обработкой катализатора в воде ультразвуком удалось удалить лишь единичные частицы из матрицы носителя. Исследование удаленных частиц методом АСМ показало, что размер частиц не превышает 10 нм.

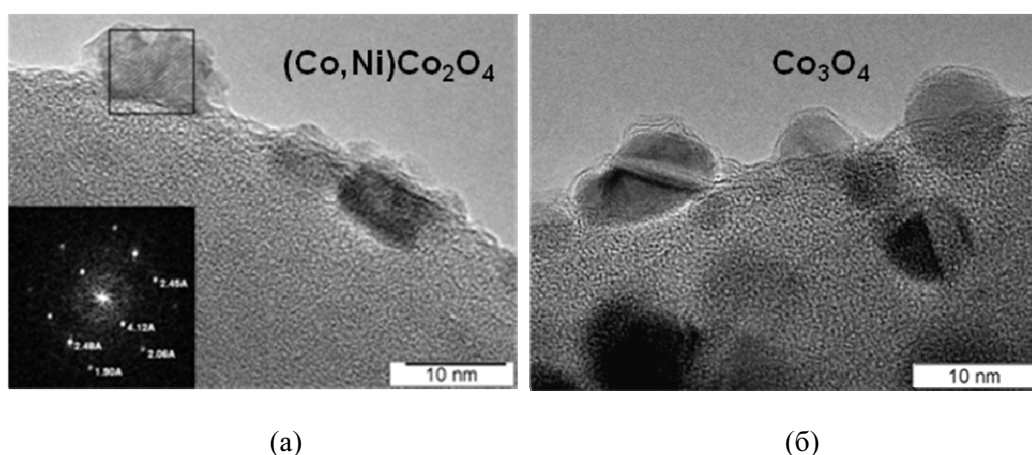


Рис. 1. ПЭМ снимки Co–Ni катализаторов на стеклотканном носителе.
Соотношение CoO/NiO: (а) 50/50, (б) 100/0.

Исследование образцов с различным соотношением CoO/NiO в реакции сухого риформинга метана выявило зависимость активности и стабильности катализаторов от структуры активного компонента. Показано, что шпинельная структура Co_3O_4 или $(\text{Co,Ni})\text{Co}_2\text{O}_4$ препятствует отложению углерода на поверхности катализатора и обеспечивает высокую активность в реакции риформинга метана с CO_2 . Сравнение наших результатов с литературными данными показало, что активность разработанных низкопроцентных катализаторов с суммарным содержанием CoO–NiO не выше 1.5% сопоставима с активностью катализаторов, содержащих 12–30% оксидов кобальта [4].

Полученные наноразмерные Co–Ni катализаторы использовали для выращивания углеродных нановолокон (УНВ) на поверхности стеклотканного носителя. В зависимости от размера частиц активного компонента получены УНВ диаметром от 10 до 60 нм. В большинстве опытов активный компонент остается на конце УНВ, тем самым открываются новые возможности приготовления высокодисперсных катализаторов с локализацией активного компонента на УНВ.

Часть работы выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-10043.

- [1] A.G. Merzhanov, in C.N.R. Rao, Ed., *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, London, 1993, p. 19.
- [2] A.G. Merzhanov, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1779–1786.
- [3] А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов, *Успехи химии* 73 (2004) 157–170.
- [4] G.B. Aldashukurova, A.V. Mironenko, Z.A. Mansurov, N.V. Shikina, S. A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, *Journal of Energy Chemistry* 22 (2013) 811–818.

БЛОЧНЫЕ Mn–La, Mn–Ce КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОДОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ «СЖИГАНИЯ В РАСТВОРЕ»

З.Р. Исмагилов^{1,2}, Н.В. Шикина¹, А.А. Гаврилова¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия

e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), разработанный А.Г. Мержановым, тесно связан с нанотехнологией. Уменьшение размеров частиц является актуальной задачей, т.к. размерные эффекты существенно влияют как на сам процесс СВС, так и на свойства получаемых материалов [1]. Процесс СВС чаще всего используют для получения порошков оксидов металлов и карбида кремния. В своей работе мы использовали метод «сжигания в растворе» (solution combustion), который является модификацией метода СВС для получения наноразмерных блочных катализаторов. Декорирование блоков сотовой структуры наночастицами позволяет значительно расширить диапазон функциональных возможностей таких каталитических систем, в которых совмещены высокий химический потенциал наночастиц и оптимальный дизайн носителей. Целью работы является разработка метода получения наноразмерных Mn–La и Mn–Ce катализаторов, нанесенных на низкопористые блочные носители из алюмосиликатной керамики, для глубокого окисления углеводородов.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки керамического блочного носителя раствором смеси азотнокислых солей $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавкой глицина, последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при температуре 450°C. Суммарное содержание оксидов 5 масс. %. Катализаторы были исследованы методами РФА, БЭТ, ТГА, ПЭМ, СЭМ, H_2 -ТПВ. Каталитическая активность была изучена в реакции глубокого окисления бутана.

Исследование текстурных свойств катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что удельная поверхность всех катализаторов незначительно отличается от величины удельной поверхности керамического носителя и составляет 12–13 м²/г. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для катализаторов и носителя идентичны, что свидетельствует о равномерном распределении частиц активного компонента по поверхности пор.

По данным ПЭМ высокого разрешения в Mn–La(Ce) катализаторах частицы активного компонента представляют собой блоки оксидных соединений, которые находятся в непосредственной близости друг от друга и образуют, вероятно, смешанные оксиды сложного типа. Структура активного компонента определяется природой добавки РЗЭ. Так, модифицирование Mn оксидом La приводит к сильному взаимодействию активного компонента с носителем; оксиды Mn и La растворяются в аморфной матрице носителя с образованием

слабоокристаллизованного соединения $Mn_aLa_bAl_cSi_dO_x$ переменного состава. В то же время, измерения межплоскостных расстояний активных компонентов в образце Mn–Ce катализатора свидетельствуют о формировании отдельных фаз CeO_2 и оксидов Mn с различной степенью окисления: MnO_2 , Mn_2O_3 , MnO . Эти данные подтверждаются и результатами ТПВ исследований.

Применение метода «solution combustion» позволяет получать более дисперсные частицы активного компонента по сравнению с традиционным методом приготовления, что приводит к значительному повышению активности катализаторов в реакции окисления бутана [2]. Кроме того, использование топливной добавки приводит к более сильному контакту частиц с поверхностью носителя. С увеличением количества топливной добавки (глицина) площадь контакта частиц и глубина их проникновения в приповерхностные слои носителя увеличиваются (Рис. 1).

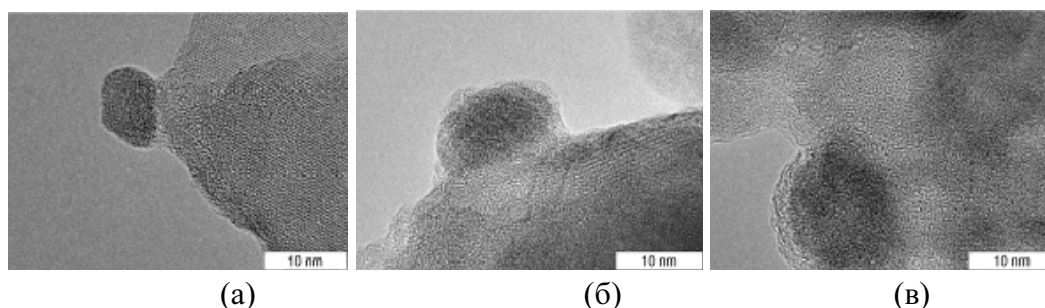


Рис. 1. ПЭМ снимки Mn–La блочного катализатора: (а) традиционный метод приготовления, (б) «solution combustion» метод с использованием стехиометрического количества глицина, (в) «solution combustion» метод с использованием 5-кратного избытка глицина.

Таким образом, можно заключить, что использование метода «solution combustion» позволит закрепить наноразмерные, однородные по размеру частицы активного компонента в матрице носителя и повысить стабильность катализатора в ходе длительной эксплуатации.

- [1] А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов, *Успехи химии* 73 (2004) 157–170.
- [2] Н.В. Шикина, А.А. Гаврилова, В.А. Ушаков, З.Р. Исмаилов, Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов. *Вестник КузГТУ* 5 (2013) 31–39.

ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al + SiO₂ В ПРОЦЕССЕ СВС

А.В. Карпов, С.Г. Вадченко, А.С. Щукин, А.Е. Сычев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: karpov_av@ism.ac.ru

Целью настоящего исследования является изучение закономерностей структуро- и фазообразования композиционной керамики на основе оксида алюминия и кремния в процессе СВС в системе Al–SiO₂. Методом СВС возможно получение композиционных материалов в системе SiO₂ + Al на основе следующей химической реакции $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Предварительный термодинамический расчет равновесия реакции позволил получить примерные температуры реакции синтеза СВС и возможный фазовый состав конечных продуктов.

Из шихты содержащей разное соотношение массовое соотношение SiO₂ + Al прессовались таблетки диаметром 12 мм и высотой 10–12 мм. Синтез образцов в системе SiO₂–Al проводился в режиме теплового взрыва в печи в атмосфере Ar при избыточном давлении $p = 1$ МПа.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов показал наличие следующих фаз: Si – кубическая, Al – кубическая, SiO₂ – гексагональная, Al₂O₃ – ромбическая. Фазовый состав одинаков для всех синтезированных образцов.

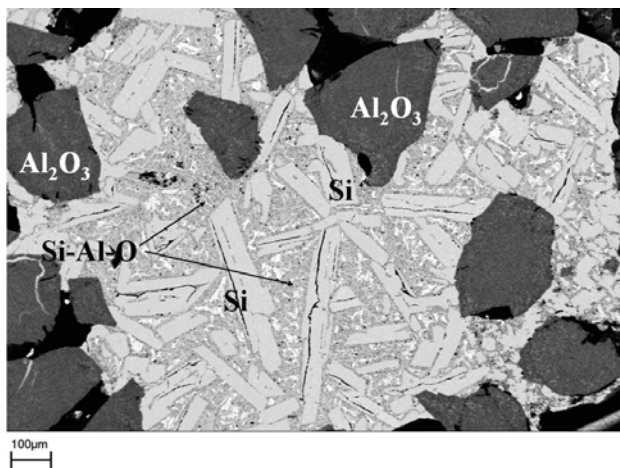


Рис. 1. Микроструктура образца 60 (вес.%) Al в исходной шихте.

На Рис. 1 представлена микроструктура синтезированного образца содержащего 60 вес. % Al в исходной шихте. На фотографии хорошо различимы три фазы – Al₂O₃ (черного цвета), Si (белого цвета) и композиционная матрица на основе соединений кремния, алюминия и кислорода. Проведенный анализ показывает, что сформировавшиеся в процессе СВС зерна Si имеют достаточно высокую чистоту – около 99 % (по массе).

Дополнительные исследования синтезированных образцов были проведены на масс-спектрометре TOF.SIMS-5 в целях получения масс-спектров во вторичных ионах (Рис.2).

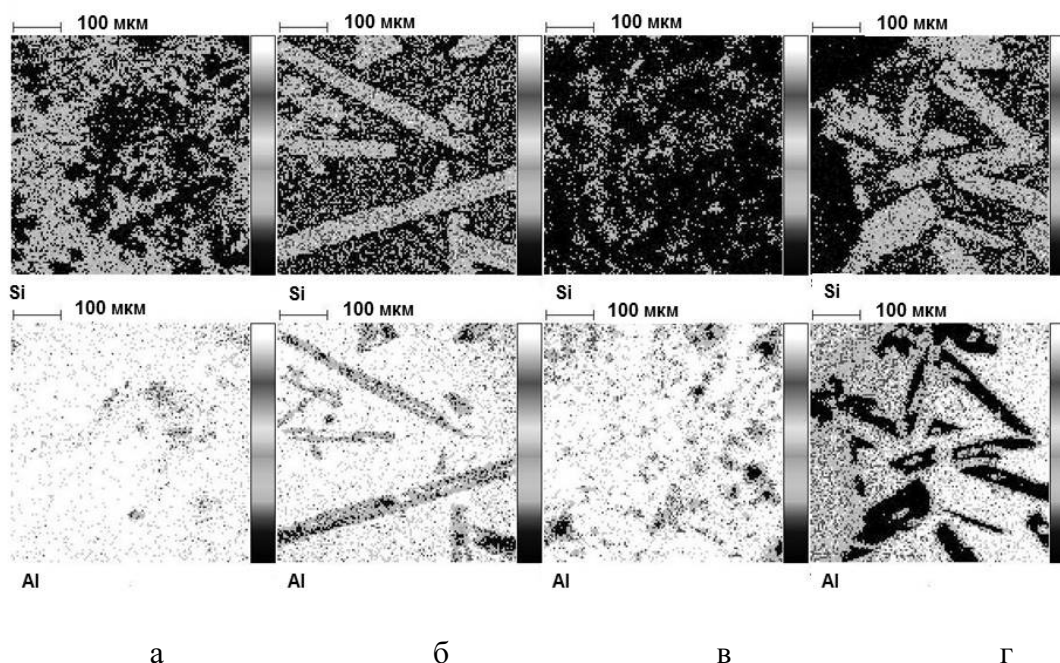


Рис. 2. Карта распределения вторичных ионов Al и Si в образцах с разным содержанием Al в исходной шихте (вес. %): а – 80; б и в – 70; г – 60.

Из полученных данных следует, что для состава с максимальным содержанием Al характерно равномерное распределение ионов Si в алюминиевой матрице и полное отсутствие вытянутых зерен. В составах с массовым содержанием 60 вес. % Al и менее ионы Si присутствуют в алюминиевой матрице, тогда как в кристаллах кремния ионы Al отсутствуют. При этом на границе раздела кристаллитов кремния и композиционной матрицы концентрация вторичных ионов Si меняется более плавно по сравнению с ионами Al, что указывает на более высокую подвижность атомов Si.

В образце с массовым содержанием 70 вес. % Al наблюдается переходная картина – в нем присутствуют как области с равномерным распределением кремния, так и области, содержащие вытянутые зерна кремния, однако в этом образце наблюдается повышенное содержание Al в зернах кремния. Следует также отметить, что для составов, синтезированных с использованием крупных фракций SiO₂, размер кристаллитов кремния достигает 400–500 мкм, тогда как при использовании мелких фракций – 150–200 мкм.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭМИССИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СВС-ПРОЦЕССАХ

А.И. Кирдяшкин, В.Г. Саламатов, Р.М. Габбасов, Ю.М. Максимов

Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики, Российская академия наук, Томск, Россия

e-mail: combustion2005@yandex.ru

В ходе быстропротекающих реакций часто наблюдаются значительные отклонения реакционных систем от термодинамического равновесия как на макроскопических так и на микроскопических уровнях. Хорошо известны [1, 2] неравновесные эмиссионные явления (НЭЯ) в газовых пламенах: ионизация и излучение газа в ультрафиолетовом диапазоне, большой отрыв температуры отдельных компонентов реакционной зоны (промежуточные радикалы, молекулы, свободные электроны) от температуры горения, а также генерация акустических колебаний звукового диапазона. Учет этих явлений важен для точного понимания кинетики горения и для обеспечения направленного регулирования процессами реакционных превращений.

Основные особенности СВС – протекание химических реакции в конденсированных фазах и повышенная (по сравнению с газовыми пламенами) плотность выделения энергии в реакционной зоне (на 3–4 порядка). Здесь НЭЯ имеют специфичный характер, который к настоящему времени изучен недостаточно полно. На основе данных литературы и новых исследований авторов в настоящей работе проведен анализ некоторых НЭЯ СВС.

Эмиссия заряженных частиц. Как показывают электро-зондовые измерения [3–7], при горении систем Ti–Si, Ti–C, Co–S, Ni–Al и др. с поверхности конденсированных фаз реализуется эмиссия электронов и ионов с плотностью потока, превышающей возможности тепловой эмиссии. Электронная температура в реакционной волне (Ti–Si) достигает $8 \cdot 10^3$ К [6]. Энергетический спектр свободных электронов имеет не максвелловский вид (Ni–Al, Mo–B) и содержит дискретные полосы вплоть до энергии 150 эВ [5–7].

Радиочастотное излучение. Согласно данным радиометрических исследований с использованием рупорной СВЧ-антенны, в процессе горения системы Fe₂O₃–Al, Ni–Al–P, Ti–C и др. генерируют электромагнитное излучение в диапазоне частот 3,4–37,5 ГГц [8]. Излучение имеет интенсивность на 4–7 порядков выше теплового спектра в том же диапазоне частот.

Ультрафиолетовое излучение. Согласно данным динамической спектromетрии, при тепловом взрыве систем Ti–B, Zr–B происходит нетепловое излучение в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}400$ нм, при этом фиксируются атомарные линии Ti, Zr, в том числе атомов первой и даже второй кратности ионизации [9].

Мягкое рентгеновское излучение. С использованием методов рентгеновской фотометрии и дозиметрии при горении и тепловом взрыве системы Ti–В наблюдалось рентгеновское излучение с энергией квантов более 2 кэВ [10, 11.

Акустическая эмиссия. По сигналу пьезодатчика, соединенного с образцом через волновод, при горении систем Ni–Al, Ti–В и др. обнаружена генерация мощных упорядоченных акустических автоколебаний с частотой 0,85–1,1 МГц [12].

Обсуждены наиболее вероятные причины НЭЯ СВС.

- [1] A.G. Gaydon, *The Spectroscopy of Flames*, Chapman and Hall, London, 1957.
- [2] В.В. Афанасьев, Н.Н. Кидин, *Динамика и управление устойчивостью горения в камерах сгорания энергетических установок*, М.: Физматлит, 2008.
- [3] V.A. Kudryashov, A.S. Mukasyan, I.A. Filimonov, Chemionization waves in heterogeneous combustion, *J. Materials Synthesis and Processing*, 1996. vol. 4, no. 5, pp. 353–358.
- [4] Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, В.С. Корогодов, В.Л. Поляков, Генерация и перенос электрического заряда при СВС на примере системы Co–S, *Физика Горения и Взрыва*, 2000, т. 36, № 5, сс. 130–133.
- [5] А.И. Кирдяшкин, В.Л. Поляков, Ю.М. Максимов, В.С. Корогодов, Особенности электрических явлений в процессах СВС, *Физика Горения и Взрыва*, 2004, т. 40, № 2, сс. 61–67.
- [6] О.К. Камынина, Н.Н. Кидин, В.А. Кудряшов, Процесс ионообразования в волне горения, *Физика горения и взрыва*, 2002, т. 38, № 4, сс. 77–79.
- [7] А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, В.С. Корогодов, В.Л. Поляков, Нетепловые эмиссионные явления в волне горения СВС, *Докл. АН*, 2001, т. 381, № 1, сс. 66–68.
- [8] В.С. Корогодов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов и др., СВЧ излучение при горении железоалюминиевого термита, *Физика Горения и Взрыва*, 2005, т. 41, № 4, сс. 132–135.
- [9] А.И. Кирдяшкин, В.Г. Саламатов, Ю.М. Максимов и др., Особенности спектра оптического излучения в процессах горения с образованием конденсированных продуктов реакции, *Физика Горения и Взрыва*, 2010, т. 46, № 1, сс. 132–135.
- [10] А.И. Кирдяшкин, В.Г. Саламатов, Ю.М. Максимов и др., Рентгеновское излучение в процессах горения конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции, *Докл. АН*, 2014, т. 454, № 1, сс. 60–62.
- [11] А.И. Кирдяшкин, В.Г. Саламатов, Ю.М. Максимов и др., Рентгеновское излучение в процессах СВС, *Физика Горения и Взрыва*, 2008, т. 44, № 6, сс. 127–129.
- [12] А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов, Ю.М. Максимов, В.Г. Саламатов, Акустическая эмиссия в процессе СВС, *Физика Горения и Взрыва*, 2013. т. 49, № 6, сс. 62–68.

ПРОЦЕССЫ ДИФфуЗИИ ПРИ ОТЖИГЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ХГН НА ТИТАНЕ

С.П. Киселев, Н.С. Ряшин, А.А. Полухин

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича, СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: kiselev@itam.nsc.ru

Отжиг является распространенным способом модификации и синтеза материалов. В настоящее время активно исследуется влияние отжига на покрытия холодного газодинамического напыления (ХГН), одного из перспективных методов нанесения порошковых покрытий и прототипирования 3D объектов [1, 2, 3]. Композитные материалы, сформированные из порошков в ХГН, имеют уникальную структуру и дефекты кристаллической решетки [1], отличающие такие покрытия от материалов, полученных прессованием или традиционными газотермическими методами. Данные особенности, в свою очередь, определяют взаимодействие компонент в покрытиях ХГН при нагреве и прессовании.

В настоящей работе рассматривались процессы диффузии в плоских алюминиевых покрытиях ХГН на подложках из титанового сплава после прессования при температуре от 830 до 1270 К при $p = 5 \pm 1$ МПа. Прессованные покрытия исследовались методами оптической, электронной микроскопии и ЭДС анализа. Измерено распределение концентраций компонент по толщине сформированного композита, как представлено на рисунке (а). Показаны сильная зависимость пространственного распределения концентраций титана и алюминия от температуры отжига и формирование контрастных слоев с различным соотношением компонент при повышении температуры обработки. Например, при температуре отжига 1270 К наблюдалась «инверсное распределение», проявляющаяся в насыщении слоя, близкого к источнику титана (подложке), алюминием, а внешнего слоя, отделенного от подложки – титаном (рисунок (б)).

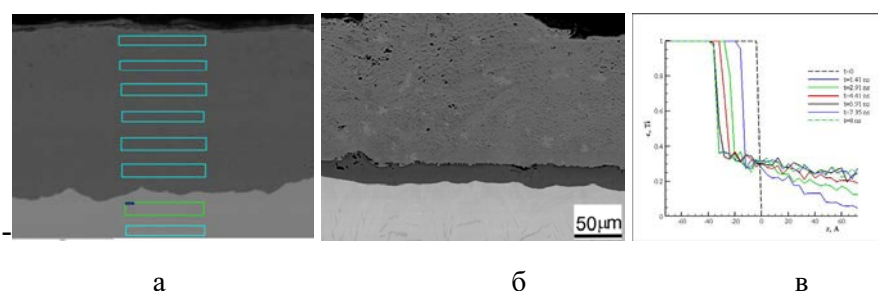


Рисунок. Схема измерения концентраций компонент по толщине композитов, полученных из алюминиевых покрытий ХГН на титановом сплаве (а); Пример контрастных слоев, сформированных после отжига покрытия ХГН при $T = 1270$ К, $p = 5 \pm 1$ МПа, $t = 1,5$ ч (б). Темный слой соответствует интерметаллиду $TiAl_3$, более светлый – Ti_3Al ; Результаты расчета распределения Ti от времени (в).

Во всех образцах композитов, сформированных методом ХГН и подвергшихся отжигу, обнаружено соотношение титана и алюминия, соответствующее интерметаллидным системам Ti–Al.

Методом молекулярной динамики были проведены численные расчеты синтеза диффузии титана в алюминиевое покрытие в постановке задачи, близкой к описанной в работе [4]. На боковых гранях образцов ставились периодические граничные условия, что позволяло моделировать условия в пластинах. Взаимодействие между атомами Ti и Al описывалось многочастичным ЕАМ потенциалом [5]. Результат расчета распределения концентрации титана от времени представлен на рисунке (в). Дадим качественное объяснение инверсной заселенности композита, показанной на данном рисунке. Оценим коэффициент диффузии Ti в расплаве Al при $T = 1320$ К по формуле $D_m \approx z^2 / t$. Выбирая момент времени $t = 1,4$ нс из рисунка (в), найдем характерное расстояние диффузии $z \approx 3$ нм, откуда следует значение $D_m \approx 6 \cdot 10^{-9}$ м²/с. За время отжига $t' = 1,5$ ч атомы Ti диффундируют в расплав Al на расстояние $\Delta z' \approx (D_m t')^{1/2} \approx 6$ мкм и образуют толстый слой интерметаллида Ti₃Al. В процессе также происходит диффузия атомов Al в твердый β -Ti на расстояние $\Delta z'' \approx (D_s t')^{1/2} \approx 10$ мкм, где $D_s \approx 2 \cdot 10^{-14}$ м²/с – коэффициент диффузии атомов Al в твердом β -Ti. Следовательно, образование темного переходного слоя на рисунке (б) связано с диффузией атомов Al в твердый β -Ti. Реакция образования интерметаллида в тонком слое происходит в твердом растворе, поэтому энергетически более выгодным является образование атомной конфигурации TiAl₃.

Приведенные выше результаты исследования показывают хорошее согласование эксперимента с расчетом и демонстрируют возможность производства интерметаллидных систем титан – алюминий с применением метода ХГН.

Авторы выражают благодарность Е.А. Максимовскому, С.В. Клинкову, А.А. Филиппову и В.Ф. Косареву за помощь в проведении экспериментов. Работа проведена при поддержке РФФИ (проект 14-01-00352).

- [1] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, et al., *Cold Spray Technology*, Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- [2] H.Y. Lee, S.H. Jung, S.Y. Lee, K.H. Ko, Alloying of cold-spray Al–Ni composite coating by post-annealing, in *Applied Surface Science*, Vol. 253, Ed. H. Rudolph, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 3496–3502.
- [3] H.-T. Wang, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li, Cold spraying of Fe/Al powder mixture: Coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure, in *Applied Surface Science*, Vol. 255, Ed. H. Rudolph, Elsevier Science, Amsterdam, 2008, pp. 2538–2544.
- [4] Kiselev S.P., Zhironov E.V., Molecular-dynamics simulation of the synthesis of intermetallic Ti–Al, *Intermetallics*, 2014, Vol. 49, pp. 106–114.
- [5] Zope R.R., Mishin Y., Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system, *Phys. Rev. B*, 2003, 024102-1.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

В.М. Кислов, Е.А. Салганский, С.В. Глазов, А.Ю. Зайченко,
Д.Н. Подлесный, Ю.Ю. Колесникова, Е.Н. Пилипенко

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: vmkislov@icp.ac.ru

Газификация в режиме фильтрационного горения (ФГ) является одним из перспективных направлений переработки различных твердых топлив. Однако, обладая целым рядом достоинств, она имеет и недостатки, среди которых – гидродинамическая неустойчивость фронта горения. Особое внимание проблемам неустойчивости следует уделять при переходе на масштаб крупных промышленных установок.

Основной причиной такого заметного проявления неустойчивости фронта горения является неравномерность газопроницаемости слоя, что приводит к перераспределению в нем потоков газа, и возникновению прогаров. Неравномерность и даже полная потеря газопроницаемости отдельных участков пористого слоя также может возникать в ходе горения, например, при частичном плавлении материала. В работе [1] теоретически было показано, что дополнительными дестабилизирующими факторами являются увеличение проницаемости среды при выгорании топлива и образование газообразных продуктов.

Устойчивость фронта горения является основой стабильной работы промышленных реакторов, поэтому исследование факторов, влияющих на устойчивость остается одной из наиболее актуальных задач. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния на устойчивость фронта горения основных параметров процесса, таких, как размер частиц и диаметр реактора, расход окислителя, теплофизические характеристики используемого твердого теплоносителя (инертного материала) и газодинамические характеристики пористой среды.

Эксперименты проводили в двух типах кварцевых реакторов: вертикальных шахтных с диаметром 46, 66 и 100 мм, и наклонном вращающемся реакторе диаметром 66 мм. Размер частиц топлива меняли от 1 до 20 мм. Удельный расход воздуха в большинстве экспериментов был 0.2 м/с [$\text{м}^3/(\text{с м}^2)$], в отдельных экспериментах его меняли от 0.1 до 0.4 м/с. Воспламенение топлива осуществляли равномерно по всему сечению реактора. В отдельных экспериментах, специально для изучения влияния неравномерного зажигания, воспламенение осуществляли локально, возле одной из стенок реактора. В экспериментах в наклонном реакторе, при вращении которого происходит перемешивание материала, частота вращения составляла 12 об/мин, угол наклона варьировали от 30 до 75°. Методика проведения экспериментов приведена в работах [2, 3].

В ходе экспериментов были обнаружены проявления неустойчивости волны горения в виде наклонного фронта, фронта горения с прогаром вдоль стенки и по центру реактора.

Экспериментально показано, что увеличение расхода окислителя ведет к снижению устойчивости фронта, а увеличение размера частиц повышает устойчивость. Степень искривления фронта также зависит от размеров частиц пористой среды – чем крупнее частицы, тем меньше искривление фронта. Показано, что при ФГ шихты с достаточно крупным размером частиц даже в случае неравномерного воспламенения по сечению реактора формируется устойчивый плоский фронт горения.

Теплофизические свойства пористой среды также оказывают значительное влияние на устойчивость фронта фильтрационного горения. Устойчивости фронта способствует высокая пористость и теплопроводность слоя. Высокая теплопроводность инертного материала приводит к расширению фронта и образованию обширной высокотемпературной области с меньшими градиентами температуры.

Выявлены режимы горения с прогаром по центру реактора, связанным с плавлением минеральных компонентов пористой среды и образованием крупных пор в центральной части реактора.

Показано, что образованию и быстрому развитию прогара в неподвижном наклонном реакторе способствуют малые углы наклона реактора (до 45°), однако после начала вращения прогар быстро ликвидируется. Чем меньше размер частиц, тем скорость образования прогара выше, а скорость ликвидации – ниже.

Эксперименты подтвердили, что повышенная газопроницаемость твердых продуктов сгорания по сравнению с исходным топливом, наряду с прочими факторами, может стать причиной искривления фронта горения.

Работа выполнена при частичной поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 и 31.

- [1] Aldushin A.P., Matkowsky B.J., Instabilities, fingering and the Saffman–Taylor problem in filtration combustion, *Combust. Sci. Technol.*, 1998, vol. 133, no. 4, pp. 293–344.
- [2] Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б., Фильтрационное горение смеси углерод–инертный материал в режиме со сверхadiaбатическим разогревом, *Физика горения и взрыва*, 2008, Т. 44, № 3, сс. 30–38.
- [3] Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Жолудев А.Ф., Стабилизация фронта фильтрационного горения, *Доклады академии наук*, 2008, Т. 418, №5, сс. 635–637.

АВТОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. ОРГАНИЧЕСКИЙ СВС

Е.Г. Климчук

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН), Черноголовка, 142432 Россия

e-mail: eklim777@mail.ru

Рассмотрены особенности волновых режимов органических реакций в конденсированных системах, таких как реакция Белоусова; криохимические, топахимические и фотохимические процессы; фронтальная полимеризация; фазовые переходы; пиротехнические процессы и др. В ряду этих процессов показано место органического СВС (ОСВС) как автоволнового режима экзотермического органического синтеза типа горения в твердофазных дисперсных перемешанных смесях, содержащих органические соединения, реализующегося после локального теплового инициирования [1, 2].

Проанализирован современный уровень развития ОСВС и приводятся нижеизложенные основные результаты исследований – от обнаружения этого режима в 1987 году по настоящее время. Показано, что режим ОСВС широко распространен. Приведен ассортимент реакций ОСВС, исследованных к настоящему времени в экзотермических классах реакций протонирования, окисления, галогенирования, ацилирования, иминирования и подобных.

Основной особенностью реакций ОСВС являются низкие максимальные температуры волны синтеза (70–250°C против 2600–4100°C), более широкий диапазон дисперсности реагирующих порошков, низкие значения теплот и температур инициирования. Поэтому существенно упрощены аппаратура и методики ОСВС, стали более наглядными физическое и математическое моделирование, результаты которых применимы также и для неорганических систем.

Другим технологическим преимуществом ОСВС является полное или частичное исключение из методики синтеза растворителей (“сухой синтез”), что обуславливает большую чистоту продуктов в сравнении с традиционным органическим синтезом. Специфичные условия тепломассопереноса при ОСВС приводят к синтезу твердофазных продуктов с уникальной микроструктурой, что особенно актуально, например, при синтезе лекарственных препаратов. С другой стороны, ограниченное использование растворителей обуславливает большую безопасность и экологическую предпочтительность технологий ОСВС, что особенно актуально в экстремальных условиях (космические и полярные станции и др.). Совместно с простотой и быстротой (“клик-синтез”) это обуславливает дешевизну продуктов, надежность, ресурсо- и энергосберегающие свойства технологий ОСВС.

Привлечение для *in situ* исследований процессов ОСВС аппаратуры, разрушающейся при типичных температурах СВС (ЭПР, ЯМР и оптическая

спектроскопия), позволило впервые обнаружить свободные радикалы и флуктуации температуры в волне синтеза. Введение электродов в диэлектрическую шихту позволило регистрировать электрические параметры волны, несущие информацию о механизме ОСВС. Движение реакционной среды при ОСВС (образование трещин, пор, пузырьков и др.) сопровождается акустической эмиссией, что положено в основу акустического метода исследования механизма ОСВС и структуры его продуктов [3].

Математическое моделирование процессов ОСВС показало их соответствие теории горения и в то же время позволило объяснить такую особенность ОСВС, как существование устойчивого волнового процесса при истинной и/или эффективной энергии активации, близкой к нулю.

К числу полезных продуктов, полученных к настоящему времени методом ОСВС, являются органические соли пиперазина, входящие в состав эффективных антипаразитарных и противоподагрических лекарственных препаратов, а также орто-карбоксибензоилферроцен, составляющий основу препарата “ферроцерон” против железодефицитной анемии.

Примерами использования ОСВС в технике являются рабочие тела в автономных источниках тепла (химические печки) в температурном диапазоне 70–300°C. Соприкосновении волны ОСВС с полимерами может приводить к изменению их поверхности, что используется для ее окрашивания и текстурирования. В некоторых системах ОСВС реализуется режим естественной радиальной усадки продуктов, создающий возможность получения полых изделий и композитов (трубы, стаканы и др.) в одну технологическую стадию.

Перспективы ОСВС обусловлены развитием исследований в названных направлениях.

Работа выполнена по планам НИР ИСМАН и программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 10 (№ 8) на 2015–2017 гг.

- [1] E.G. Klimchuk, Autowave exothermic organic synthesis in the mixes of organic solids, *Macromolecular Symposia*, 2000, vol. 160, pp. 107–114.
- [2] Е.Г. Климчук, Органический СВС, в сб. *Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса*, ред. А.Г. Мержанов, Черноголовка: Территория, 2003, сс. 112–118.
- [3] E.G. Klimchuk, A.L. Parakhonsky, Acoustic investigations of organic SHS, in *Zel'dovich memorial: Accomplishments in the Combustion Science in the Last Decade*, Eds. A.A. Borisov, S.M. Frolov, Moscow: Torus Press, 2015, vol. 2, pp. 186–190.

АКУСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ВОЛНЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СВС И ИХ СВЯЗЬ С МАКРОКИНЕТИКОЙ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРОЙ ПРОДУКТОВ

Е.Г. Климчук¹, А.Л. Парахонский²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: eklim777@mail.ru

Изучение, контроль и регулирование динамики процессов органического СВС (ОСВС) [1] и структуры получаемых продуктов является важной научной и прикладной задачей, которую в значительной мере решает предложенный нами акустический спектрально-корреляционный анализ. Известные рутинные методики либо принципиально не годятся для описания таких продуктов горения, либо становятся чрезвычайно трудоемкими.

С помощью разработанных экспериментальной установки и методики измерений зарегистрировано излучение акустических волн в слышимом диапазоне (акустическая эмиссия) в процессе ОСВС в различных химических системах, образующих конденсированные продукты разной структуры.

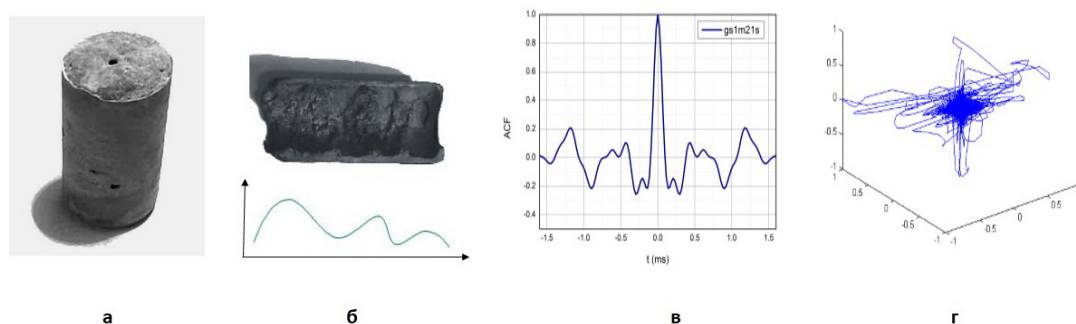


Рис. 1. Система с преимущественным течением продукта и упорядоченным образованием пузырьков [2]:

a – сгоревший образец; *б* – продольный разрез образца (внизу – качественная кривая концентрации пузырьков); *в* – АКФ, *г* – аттрактор.

Проведен спектрально-корреляционный анализ зарегистрированных акустических сигналов. Рассчитаны их спектры, автокорреляционные функции (АКФ), аттракторы [4] и их размерностные характеристики, энтропия Колмогорова и другие параметры, дающие информацию об особенностях механизма ОСВС, связанных с движением реакционной среды и структурой получающихся продуктов.

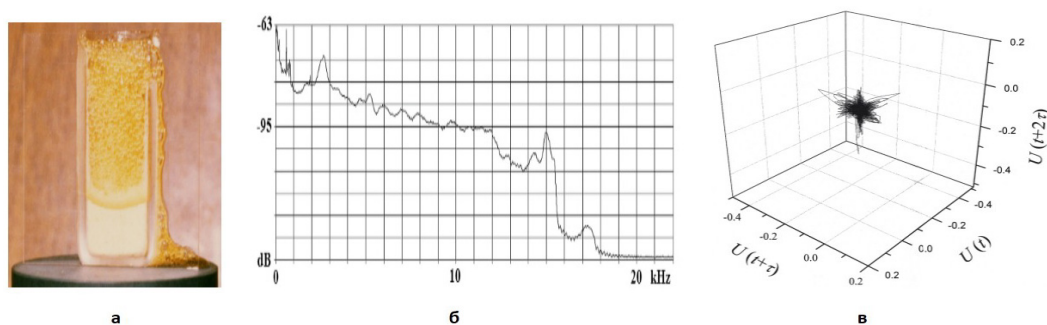


Рис. 2. Система с преимущественным образованием пузырьков:
 а – горящий образец (поджиг сверху); б – спектр; в - аттрактор.

Для расчетов выбраны процессы с доминированием какого-либо одного из названных физико-химических процессов – с преимущественным образованием течением среды [2] (рис. 1), образованием пузырьков (рис. 2) [1] или истечением газа [3]. Как видно, расчетные параметры специфичны для каждой из систем и отражают динамику ОСВС.

Обнаружены зародыши реакции в исходной смеси, термическое растрескивание органических кристаллов, изучена динамика образования пузырьков (пены) и пористой структуры продукта во фронте реакции и во время его остывания, установлен момент смены режима химической реакции вследствие явления неединственности стационарных режимов горения.

Обоснована концепция, предполагающая наличие фундаментальной связи измеренных акустических параметров с механизмом ОСВС и структурой получаемых продуктов, что актуально при получении твердофазных лекарственных форм, для которых доказана практически значимая связь “структура–свойства”.

Работа выполнена по планам НИР ИСМАН и программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 10 (№ 8) на 2015–2017 гг.

- [1] E.G. Klimchuk, Autowave exothermic organic synthesis in the mixes of organic solids, *Macromolecular Symposia*, 2000, v. 160, p. 107.
- [2] E.G. Klimchuk et al., Закономерности СВС в твердофазной системе 8-оксихинолин/хлорамин Б, *Известия АН, Сер. хим.*, 1999, no 12, сс. 2271–2284; *Russ. Chem. Bull.*, 1999, v. 48, no. 12, pp. 2245–2258.
- [3] E.G. Klimchuk, A.L. Parakhonsky, Acoustic investigations of organic SHS, in *Accomplishments in the Combustion Science in the Last Decade*, Ed. A.A. Borisov, S.M. Frolov, Torus Press, Moscow, 2015, v. 2, pp. 186–190.
- [4] A.L. Parakhonsky et al., The strange attractor of giant optical fluctuations of 2D electrons in the quantum Hall effect regime, *Physica E*, 2012, vol. 44, pp.1653–1656.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА, КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СВС

Е.Г. Климчук, А.Г. Тарасов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: eklim777@mail.ru

На основе классической тепловой модели СВС, предложенной Мержановым А.Г. и Хайкиным Б.И. [1] для неорганических систем в развитие работ Беляева А.Ф., Зельдовича Я. Б., Новожилова Б.В. и др. [2, 3], проведено моделирование процесса органического СВС в системе пиперазин/малоновая кислота [4]. Процессы, происходящие в ней, относятся к материало-образующим процессам, лежащим в основе синтеза лекарственных противопаразитарных препаратов.

Показано, что классическая тепловая модель удовлетворительно моделирует СВС в выбранной органической системе (рис. 1). Это видно по удовлетворительному совпадению теоретически рассчитанной кривой зависимости скорости горения (u)–температура горения (T) во всем массиве измеренных нами экспериментальных зависимостей u , T от различных параметров (состав шихты, дисперсность реагентов, давление прессования и др.) [4].

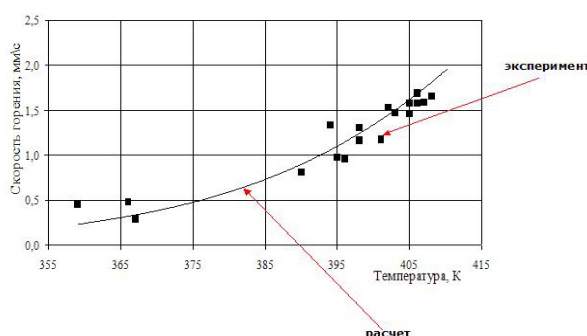


Рис. 1. Зависимость скорости (u) и максимальной температуры (T) горения от различных факторов

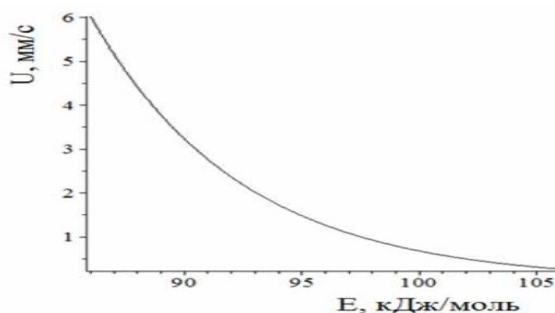


Рис. 2. Зависимость скорости горения от энергии активации

Рассчитанные температурный профиль волны горения, температура инициирования, максимальная температура $T \sim 125^\circ\text{C}$, $u \sim 1,4$ мм/с и другие параметры удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными [4]. Хорошее количественное совпадение расчетных и экспериментальных данных было достигнуто при варьировании энергии активации (E_{act}) посредством введения поправочного коэффициента $0 < k \leq 1$ (уравнение 1) в пределах изменения ее экспериментальных значений, поскольку именно она дает наибольший вклад в макрокинетические параметры u и T_m (рис. 2).

Варьирование E_{act} физически оправдано, т.к. исследуемая реакция в растворителе имеет $E_{\text{act}} \sim 0$, близкую к E_{act} элементарного акта, то время как при ОСВС измеренная эффективная $E_{\text{act}} = 96$ кДж/мол [4].

$$u = \sqrt{\frac{k_0 \lambda R^2}{Q k E} \exp\left(-k \frac{E}{RT}\right)} \quad (1)$$

где $E = 96$ кДж/мол экспериментальная энергия активации; $\lambda = 0,25$ Вт/м·К, $\rho = 1334,5$ кг/м³; $Q = 0,3 \cdot 10^9$ Дж/м³ теплота реакции; и $k_0 = 5 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ предэкспоненциальный множитель.

Возрастанию k , имеющего физический смысл проницаемости слоя продукта, образующегося при начальном смешивании реагентов, соответствует увеличение его толщины и симбатный рост $E_{\text{act}} \gg 0$. Это существенно замедляет скорость реакции, создает диффузионные затруднения и обуславливает существование устойчивого волнового процесса при последующем инициировании ОСВС, приводящем к появлению реакционного расплава, при котором $E_{\text{act}} \sim 0$.

- [1] А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин, *Теория волн горения в гомогенных средах*, Черноголовка, 1992, 161 с.
- [2] А.Ф. Беляев, *Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем*, М., 1968.
- [3] Б.В. Новожилов, *Нестационарное горение твердых ракетных топлив*, М., Наука, 1973, с. 34.
- [4] Е.Г. Климчук, А.Г. Мержанов, Макрокинетика взаимодействия пиперазина и малоновой кислоты, *Физика горения и взрыва*, 1990, т. 26, №6, сс. 104–108.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОД–УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА

А.Г. Князева^{1,2}, К.А. Алигожина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

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

e-mail: kam.777@mail.ru

Физические и механические характеристики углерода позволяют использовать содержащие его композиты во многих отраслях промышленности. В то же время углерод известен как материал, который нелегко соединить с помощью традиционных методов. Так как углерод имеет очень высокую температуру плавления и не может быть приварен, подходящей технологией было бы соединение методом синтеза горением.

Эффективность соединения материалов с использованием энергии химических реакций для формирования соединения между двумя углеродно-углеродными композитами была доказана в [1]. Экспериментальное исследование было проведено с системой, состоящей из двух дисков С-С композитов, которые необходимо было соединить и реагирующего наполнителя между ними (рис. 1). Система была расположена между двумя электродами (1), которые были подсоединены к источнику энергии постоянного тока (2).



Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи

Предложенная математическая модель включает в себя уравнение теплопроводности в композите

$$c_B \rho_B \frac{\partial T_B}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_B r \frac{\partial T_B}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial z} \right) + \sigma IU + C_B Q k \exp \left(-\frac{E_a}{RT_B} \right),$$

которое включает в себя два добавочных слагаемых. Один из них определяет действие источника тепла за счет химической реакции, второй выражает действие источника прямого тока. Уравнение теплопроводности в реагирующем наполнителе содержит только одно дополнительное слагаемое, связанное с

выделением тепла вследствие реакции. Это обусловлено тем, что реагирующая смесь проникает в слой композита вследствие диффузии.

$$c_A \rho_A \frac{\partial T_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_A r \frac{\partial T_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial z} \right) + C_A Q k \exp \left(-\frac{E_a}{RT_A} \right)$$

Что касается уравнений диффузии, то они содержат слагаемые, связанные с затратами компонентов на образование новых соединений.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_A(T_A) r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_A(T_A) \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - C_A (1 - C_A) k \exp \left(-\frac{E_a}{RT_A} \right),$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_B(T_B) r \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_B(T_B) \frac{\partial C_B}{\partial z} \right) - C_B (1 - C_B) k \exp \left(-\frac{E_a}{RT_B} \right).$$

Граничные условия соответствуют рис. 1.

Задача решается численно. В результате удастся построить распределения температуры и концентраций всех фаз в различные моменты времени при варьировании технологических параметров.

Работа является продолжением исследований, опубликованных в [2, 3]

- [1] A.S. Mukasyan, J.D.E. White, Combustion joining of refractory materials, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2007, v. 16, no. 3, pp. 154–168.
- [2] K.A. Aligozhina, A.G. Knyazeva, Modeling of the heat and kinetic phenomena accompanying the different material joining using solid-phase synthesis, *Advanced Materials Research*, 2014, v. 1040, pp. 519–524.
- [3] K.A. Aligozhina, A.G. Knyazeva, The influence of the layer sizes on the conversion regimes realizing at layered composite synthesis, *AIP Conference Proceedings*, 2014, v. 1623, pp. 7–10.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛАЗЕРНОГО И ЭЛ ПОСЛОЙНОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ ИЗ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ (Ni+Al; Ni+Ti)

А.Г. Князева^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия

²Томский политехнический университет Томск, 634050 Россия

e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Аддитивные технологии - новые наукоемкие производственные технологии, стремительно развивающиеся в различных отраслях от космоса до медицины. К аддитивным технологиям можно отнести и синтез покрытий на подложках, управляемый электронным лучом. Математическому моделированию подобных технологических процессов посвящены многочисленные публикации.

Предсказание свойств материалов в аддитивных технологиях и в процессах управляемого синтеза на основе физического моделирования условий их получения сталкивается с серьезными проблемами в связи со сложной взаимосвязью явлений, приводящих к формированию состава, структуры и свойств. Например, сопряженный теплообмен может приводить к неоднородному фазовому составу и неравномерной пористости. Послойное формирование материала связано с неоднократными термическими циклами, приводящими к появлению остаточных напряжений в сопрягаемых слоях, которые оказывают влияние на динамику процесса и на свойства конечного материала. Дополнительные проблемы возникают, когда в процессе сплавления и спекания образуются новые химические соединения и фазы, которые влияют не только конечные свойства изделия, но и изменяют динамику процесса синтеза.

В настоящей работе предложены двумерные математические модели синтеза материалов из смесей порошков, образующих интерметаллидные соединения, в условиях современных технологий лазерного и электронного сплавления. Учитываются особенности поглощения лазерного излучения порошком и зависимость оптических свойств от пористости в модели синтеза, управляемого лазерным излучением; принимаются во внимание особенности поглощения энергии электронного луча в объеме. Скорости процесса, а также малые размеры зоны прогрева и области, занятой расплавом, позволяют описывать процесс усадки и изменение пористости с помощью кинетических законов.

Термокинетические модели поверхностной ЭЛ и лазерной обработки уже в простейшем приближении (без учета гидродинамики ванны расплава, изменения фазового состояния и реологических свойств среды) модели предсказывают правдоподобное изменение толщины порошкового слоя с температурой слоя при изменении параметров.

Новые качественные эффекты обнаруживаются при учете реологических свойств среды с изменяющимся составом и свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-58-00116).

ГОРЕНИЕ Ti_2AlN В АЗОТЕ

А.А. Кондаков, И.А. Студеникин, А.В. Линде, В.В. Грачев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: kondakov@ism.ac.ru

Тройная система титан–алюминий–азот представляет интерес, как с научной точки зрения, так и с точки зрения практического использования получаемых продуктов горения. Научный интерес состоит в экспериментальном установлении закономерностей фильтрационного горения системы, в которой возможно одновременное протекание нескольких конкурирующих реакций. Помимо двух параллельных реакций газ–твердое, таких как титан–азот и алюминий–азот с образованием нитридов, возможна реакция между твердыми реагентами титан–алюминий с образованием интерметаллидов различного состава, которые в свою очередь также могут вступать в реакцию с азотом. Кроме этого, возможно образование тройных соединений титан–алюминий–азот, относящихся к семейству МАХ-фаз, которые в последнее время являются объектом повышенного интереса различных групп исследователей.

Ранее в работе [1] была показана принципиальная возможность получения МАХ-фазы Ti_2AlN в режиме фильтрационного горения, но ее содержание в конечном продукте не превышало 50% масс. Известно, что при температурах выше $1400^{\circ}C$ происходит распад МАХ-фазы [2]. Соответственно, для предотвращения распада образующейся при горении МАХ-фазы необходимо, чтобы максимальная температура процесса не превышала температуру начала ее распада. Стандартный прием понижения температуры горения в процессах СВС – это введение в состав исходной шихты конечного продукта реакции. Поскольку интерес состоял в увеличении содержания МАХ-фазы в конечном продукте, то по логике исследования ее и надо было добавлять в исходную шихту.

Поскольку порошок Ti_2AlN коммерчески недоступен, то его получили спеканием в вакуумной печи. В результате проведенных исследований [3] были определены параметры процесса спекания и получен спеченный брикет массой 500 г, состав которого по данным рентгенофазового анализа представлял собой 100% МАХ-фазы Ti_2AlN . Из части брикета был приготовлен порошок Ti_2AlN , который далее использовали как один из компонентов для приготовления исходных составов.

Эксперименты по горению в атмосфере азота при давлении 0,1 МПа были выполнены для двух смесей порошков состава $2Ti + Al + xTi_2AlN$ с содержанием в шихте МАХ-фазы соответственно 50 и 75% масс. Рентгенофазовый анализ продуктов горения этих составов показал полное отсутствие МАХ-фазы в продуктах, т.е. в процессе горения произошел полный распад МАХ-фазы. С одной стороны, это можно объяснить тем, что максимальная температура процесса превышала температуру начала распада МАХ-фазы, как это было зафиксировано при $T_{max} = 1580^{\circ}C$ при горении состава с содержанием в исходной шихте МАХ-

фазы 50% масс. С другой стороны, при горении состава с содержанием в исходной шихте МАХ-фазы 75% масс. измеренные температуры не превышали 1300°C. Отсюда следует, что температура распада МАХ-фазы в атмосфере азота ниже, чем в вакууме. И поскольку ее содержание в исходной шихте 75% масс. было достаточно высокое, то возникла гипотеза о возможной реакции азотирования Ti_2AlN в режиме горения.

Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты по горению образцов Ti_2AlN в атмосфере азота в бомбе постоянного давления. Образцы представляли собой параллелепипеды прямоугольного сечения 16×16 мм и высотой 28 мм, вырезанные из полученного спеканием брикета МАХ-фазы Ti_2AlN . Эксперименты проводились при разных давлениях азота, горение наблюдалось при давлении 1 МПа и 0,3 МПа, причем в последнем случае режим горения был нестационарный, с множеством перемещающихся очагов. При давлении азота 0,1 МПа после сгорания поджигающей таблетки из смеси титана с бором горение образца не наблюдалось. Рентгенофазовый анализ продуктов горения при 1 МПа показал наличие только нитридных фаз 74% TiN и 26% AlN , а при давлении 0,3 МПа к нитридным фазам (76% TiN и 21% AlN) добавилось небольшое количество интерметаллида 3% $TiAl_3$.

Таким образом, в данной работе впервые экспериментально наблюдался распад МАХ-фазы Ti_2AlN в атмосфере азота в режиме самораспространяющейся волны реакции с образованием нитридов титана и алюминия. Этот результат имеет особое значение для практики эксплуатации в азотсодержащей среде при высоких температурах материала на основе Ti_2AlN .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-08-00714.

- [1] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв. Режимы фильтрационного горения тройной системы титан–алюминий– азот, *Материалы III конференция по фильтрационному горению*, Черноголовка, 2013, сс. 35–38.
- [2] I.M. Low, W.K. Pang, S.J. Kennedy, R.I. Smith. High-temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : A comparative diffraction study, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 159–166.
- [3] A.A. Kondakov, I.A. Studenikin, A.V. Linde, N.A. Kondakova, V.V. Grachev, MAX phase Ti_2AlN by sintering in vacuum, in *Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations*, Eds. A.A. Deribas, Yu.B. Scheck, R.L. Mendes, Coimbra, Portugal, 2016, pp. 76–78.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КАРБИДЕ БОРА, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ СВС

С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail ksv17@ism.ac.ru

Систематические рентгеноструктурные исследования (РСИ) карбида бора, синтезированного различными методами, показали, что его структура относится к гексагональной сингонии [1–3]. Среди кристаллов карбида бора, полученных методом СВС, нами обнаружены моноклинные кристаллы (табл.1) [4, 5]. Моноклинные и гексагональные кристаллы имеют близкие структуры (рис.1). Совпадает и вид теоретических и экспериментальных рентгенограмм (рис.2). Долгое время полученные в 1991 году результаты [5] воспринимались как артефакт или ошибка. В 2012 году теоретически предсказано наличие фазового перехода (ФП) в области температур 700–800 К [6, 7].

Таблица.1. Параметры ячейки монокристаллов карбида бора

Параметр	1 [1]*	2 [2]*	3 [4]*	4 [5]*	[6]
<i>a</i> , Å	5.633(1)	5.598(1)	8.746(1)	8.668(1)	8.771
<i>b</i> , Å	5.633(1)	5.598(1)	5.562(1)	5.162(1)	5.053
<i>c</i> , Å	12.164(3)	12.066(2)	13.592(2)	5.596(2)	5.602
α , град	90	90	90	90	90
β , град	90	90	94.38(1)	60.71(2)	61.17
γ , град	120.0	120	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	334.3(1)	327.5(3)	666.7(3)	217.8(3)	217.5
Пр. гр.	<i>R</i> $\bar{3}m$	<i>R</i> $\bar{3}m$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> <i>m</i>	<i>C</i> <i>m</i>

* Номера структур используемые в дальнейшем и литературная ссылка.

Позднее ФП при 717К обнаружен экспериментально [8]. Он сопровождается понижением симметрии кристалла - исчезает ось симметрии 3-го порядка. По данным [6,7] высокотемпературная фаза (ВФ) является моноклинной. Другими словами, при ФП происходит переход от группы *R* $\bar{3}m$ к группам *C**m* или *C*2/*m*. Мотив кристаллической структуры при ФП сохраняется. Теоретические параметры ячейки кристаллов ВФ [7] совпадают с экспериментальными, полученными при РСИ монокристалла 4.

Мы предполагаем, что причиной стабильности ВФ фазы при 300 К являются условия синтеза. При СВС формирование материала протекает в неравновесных условиях и характеризуется высокими скоростями нагрева и охлаждения. Часть кристаллов карбида бора при охлаждении не успевает перейти от ВФ к НФ.

Другими словами, часть кристаллов ВФ «выживает», причем стабилизируются кристаллы с линейными размерами до 0.3 мм.

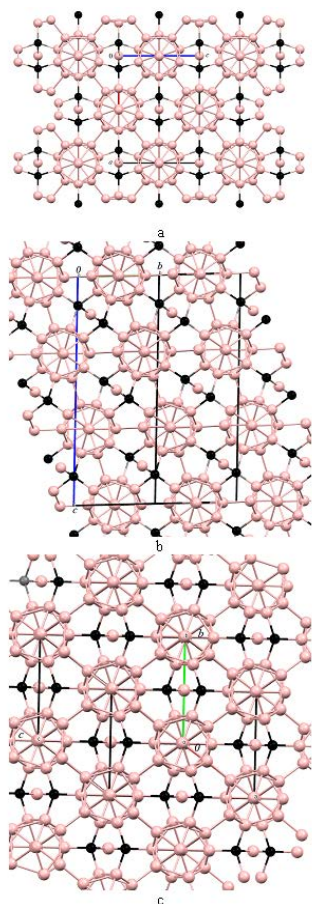


Рис. 1. Кристаллические структуры 4 (a), 3 (b) и 2 (c)

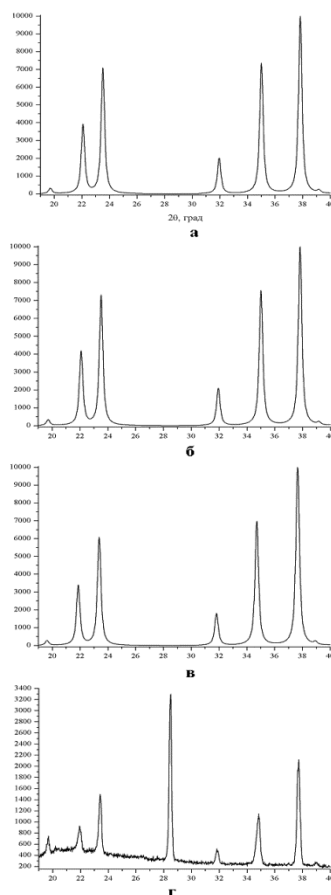


Рис. 2. Теоретические (a–b) и экспериментальная (c) рентгенограммы кристаллов 2–4.

Методом СВС впервые получена метастабильная высокотемпературная фаза карбида бора, имеющая моноклинную сингонию. Синтезированные кристаллы стабильны при комнатной температуре.

- [1] A. Kirfel, A. Gupta, G. Will, *Acta Crystallogr.* 1979. Vol. B 35, pp. 1052–1061.
- [2] B. Morosin, G.H. Kwei, *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, pp. 8031–8042.
- [3] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94, pp. 3605–3611.
- [4] А.С. Штейнберг, В.А. Радучев, В.В. Денисевич, В.И. Пономарев и др., *ДАН СССР*. 1991. Т. 317, сс. 370–374.
- [5] С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев, Г.В. Шилов, *Журн. Структурной Химии*, 2017. Т. 58, in press.
- [6] M. Widom, W.P. Huhn, *Solid State Sci.* 2012. vol.14, pp. 1648–1652.
- [7] S. Yao, W.P. Huhn, M. Widom, *Solid State Sci.* 2015. vol.47, pp. 21–27.
- [8] Y. Werheit, S. Hoffmann, G. Gerlach, et al., *Sustainable Industrial Processing Summit*, 2015. vol.8, *Composite, Quasi-Crystals and Nanomaterials*, pp. 183–191.

ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ $Ti + 0.5C$ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕГО ГАЗА. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМОВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ

Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

В данной работе исследованы зависимости скоростей горения и изменения относительной длины образцов после горения от давления окружающей атмосферы и времени термовакuumной обработки (ТВО) для смеси $Ti + 0.5C$. Показано, что ТВО смеси $Ti + 0.5C$ значительно (двукратно) увеличивает скорость горения, а также величину усадки образцов. Для гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ впервые получены зависимости скоростей горения и изменения длины образцов после горения от времени механической активации (МА). Установлено, что МА уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительный (трехкратный) рост образцов после горения. На основании конвективно-кондуктивной модели распространения волны реакции дано объяснение полученным в работе закономерностям горения.

До настоящего времени эксперименты по изучению закономерностей горения переходных металлов с неметаллами и, в частности, системы $Ti + 0.5C$ проводились в области высоких давлений инертного газа (десятки атмосфер) [1], когда выделяющиеся примесные газы имеют малый объем. Было не ясно, как изменятся закономерности горения системы $Ti + 0.5C$ в области пониженных давлений инертного газа и, соответственно, значительного объема выделяющихся примесных газов. Возможно ли, вообще, будет реализовать горение этой смеси? Проведение синтеза карбида титана в вакууме представляет практический интерес, т.к. в этом случае при горении должна произойти более полная очистка конденсированных продуктов от примесных газов, содержащихся в исходной смеси. Последнее особенно актуально для смесей подвергнутых механической активации (МА), так как в процессе механической активации количество примесных газов в смеси увеличивается [2]. Также, среди опубликованных работ отсутствуют данные о закономерностях горения МА смесей в области пониженных давлений инертного газа.

Предыдущим исследователям не удавалось получить прессованные образцы из МА смеси $Ti + C$ [3], из-за их низкой прочности. Мы предположили, что решить эту проблему можно, произведя предварительное гранулирование исходной смеси перед МА. Ожидалось также, что гранулирование исходной смеси приведет к увеличению стабильности характеристик МА смесей, т.к. размеры гранул, в отличие от порошков, отличаются всего в два раза. Кроме того, в процессе МА гранулированной смеси будут выделяться газы за счет разложения поливинилбутирала, используемого в качестве связки при изготовлении гранул.

Эти газы создадут защитную атмосферу и не позволят окислять продукты МА кислородом, содержащимся в воздухе.

Результаты данной работы позволили сделать следующие выводы:

1. ТВО смеси $Ti + 0.5C$ значительно (двукратно) увеличивает ее скорость горения. С увеличением времени ТВО возрастает скорость горения и величина усадки образцов.
2. Зависимость скорости горения от давления аргона имеет максимум для исходной смеси. После ТВО отклонение скорости горения от среднего значения находится в пределах погрешности измерений, рост образца сменяется усадкой.
3. В процессе МА частиц титана покрываются сажей, что препятствует получению прессованных образцов. Предварительное гранулирование смеси, подвергаемой МА, позволяет решить эту проблему и изучить закономерности горения прессованных образцов.
4. МА уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительный (трехкратный) рост длины образцов после горения. После ТВО скорость горения МА смесей приближается к скорости горения исходных смесей при том же времени ТВО. После ТВО на сгоревших образцах из МА смеси сохраняется небольшой рост (в пределах 8 %).
5. Полученные экспериментальные данные по закономерностям горения находят свое объяснение в рамках конвективно-кондуктивной модели горения.

Данная работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

- [1] А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений, *ДАН*. 1972. Т. 204. № 2. сс. 366–369.
- [2] S.G. Vadchenko, Gas release during combustion of $Ti+2B$ films: influence of mechanical alloying, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2015, Vol. 24, No. 2, pp. 90–93.
- [3] Б.В. Вьюшков, Е.А. Левашов, А.Г. Ермилов, А.Н. Питюлин, И. П. Боровинская, К.Н. Егорычев. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5, *Физика горения и взрыва*, 1994, т. 30, № 5, сс. 63–67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГОРЕНИЯ УГЛЕ-МЕТАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ГОРЕЛКЕ С РЕКУПЕРАЦИЕЙ ТЕПЛА

А.Ю. Крайнов, К.М. Моисеева

Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: Moiseeva_KM@t-sk.ru

Работа посвящена численному исследованию особенностей горения угле-метано-воздушной смеси (УМВС) в щелевой горелке с рекуперацией тепла. Целью работы являлось исследование устойчивости горения смеси относительно скорости подачи газа на входе в горелку и параметров угле-метано-воздушной смеси (размер, массовая концентрация угольных частиц и объемное содержание метана в смеси).

Математическая постановка задачи основана на [1, 2] при следующих допущениях: расход реакционной смеси через входное сечение щелевой горелки постоянен; частицы одинакового размера; учитывается распределение температуры смеси и выгорание только вдоль направления движения смеси; температура в поперечном направлении внутренней вставки считается однородной; давление в горелке постоянно. Учитывается расход окислителя на две реакции: гетерогенную на поверхности частиц и гомогенную в газе. Скорости экзотермических химических реакций определяются по закону Аррениуса с суммарной кинетикой второго порядка в газе (первого по метану и кислороду) и первого порядка на поверхности частиц.

С учетом сделанных допущений математическая постановка задачи состоит из уравнений энергии для газовой фазы, внутренней перегородки и частиц; уравнениями баланса массы метана, кислорода и частиц в смеси; неразрывности для газа и изменения счетной концентрации частиц; уравнения состояния газа.

Для расчетов были выбраны пять составов УМВС, отличающихся объемным содержанием метана в смеси и значением массовой концентрации угольной пыли в объеме. Массовая концентрация частиц задавалась таким образом, чтобы адиабатическая температура горения смеси не превышала 2500 К.

Для каждого из составов была проведена серия параметрических расчетов, в которых варьировалась скорость подачи смеси на входе и размер частиц. Целью расчетов являлось определение предельной скорости подачи смеси, при которой в горелке устанавливается устойчивый фронт пламени. Результаты расчетов для двух составов приведены на рис. 1. На рис. 1 u – скорость подачи смеси на входе в горелку, r – размер частиц угольной пыли; $a_{CH_4,vol}$, $\rho_{g,b}$ – объемное содержание метана в смеси и массовая концентрация угольной пыли на входе в горелку. Кривые 1, 2 на рис.1 определяют границу устойчивого горения УМВС. Область над кривой соответствует вытеснению фронта горения за пределы горелки, область под кривой соответствует установившемуся фронту горения.

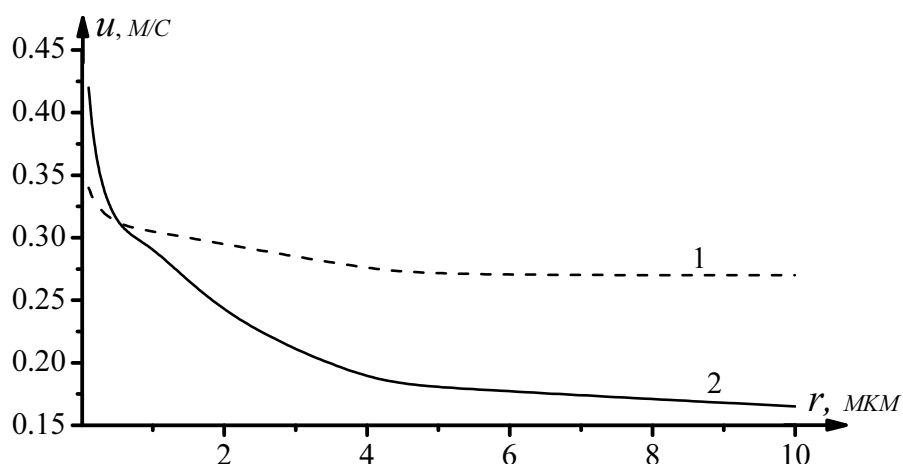


Рис.1. Граница устойчивого горения угле-метано-воздушной смеси.
 Состав смеси: 1 – $a_{CH_4, vol} = 5\%$, $\rho_{g,b} = 0.0107 \text{ кг/м}^3$, 2 – $a_{CH_4, vol} = 1\%$, $\rho_{g,b} = 0.068 \text{ кг/м}^3$

Кривая 1 соответствует составу с большим содержанием метана и меньшей массовой концентрацией частиц по сравнению с кривой 2. Видно, что с увеличением размеров частиц уменьшается предельная скорость подачи смеси, при которой горение устойчиво. При этом для состава с 5 % содержанием метана влияние размера частиц на устойчивость горения меньше, чем для смеси с 1% содержанием метана. Из расчетов следует, что для мелких частиц, радиуса меньше 10^{-6} м , устойчивость горения в большей мере определяется массовой концентрацией частиц. Чем больше массовая концентрация, тем шире диапазон скорости подачи смеси, при котором реализуется устойчивое горение. Степень влияния частиц радиуса больше 10^{-6} м на характер горения УМВС зависит от содержания метана в смеси. Для смеси с 5 % объемным содержанием метана размер частиц не влияет на устойчивость горения (кривая 1). Для смеси с малым содержанием метана устойчивость горения зависит от размеров частиц (кривая 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ
 (проект 16-33-60091 мол_а_дк).

- [1] Крайнов А.Ю., Моисеева К.М. Горение бедных метановоздушных смесей в щелевой горелке с адиабатическими внешними стенками, *ФГВ*, 2016, 52, № 1, сс. 45 – 52.
- [2] Крайнов А.Ю., Моисеева К.М. Горение угле-метано-воздушной смеси в горелке с рекуперацией тепла, *Вестн. Томск. Гос. Ун-та: Математика и механика*, 2016, 3(41), сс. 65–73.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ГОРЕНИЯ УГЛЕ-МЕТАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ЗАМКНУТОМ СФЕРИЧЕСКОМ ОБЪЕМЕ

А.Ю. Крайнов, К.М. Моисеева

Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: Moiseeva_KM@t-sk.ru

Работа посвящена теоретическому исследованию распространения фронта горения угле-метано-воздушной смеси в замкнутом сферическом объеме. Целью работы являлось определение влияния массовой концентрации и размеров угольных частиц на скорость роста давления в объеме.

Рассматривается замкнутый сферический объем, в котором находится монодисперсная взвесь угольных частиц в 1% метано-воздушной смеси. В центре сосуда расположен очаг зажигания. Теплоотдачей в окружающую среду пренебрегается. Коэффициенты диффузии и теплопроводности газа зависят от температуры. Учитывается тепловое расширение газа при повышении температуры и его движение. В смеси протекают две параллельные реакции - экзотермическая химическая реакция в газе и гетерогенная реакция на поверхности частиц. Скорости экзотермических химических реакций определяются по закону Аррениуса с суммарной кинетикой второго порядка в газе (первого по метану и кислороду) и первого порядка на поверхности частиц. Скорость гетерогенной химической реакции на частицах лимитируется коэффициентом массоотдачи [1]. Учитывается трение между частицами и газом.

Математическая модель основана на двухфазной двухскоростной модели реагирующей газодисперсной среды [2] и состоит из уравнений сохранения массы, импульса, полной энергии газа, а также частиц, уравнений сохранения массы компонентов газовой смеси, уравнения выгорания частиц и уравнения состояния газа. Учитывается теплопроводность и химические реакции в газе и на поверхности частиц, диффузия и выгорание компонентов газовой смеси. Задача решалась численно методом С. К. Годунова [3]. Проверка программы на достоверность расчета осуществлялась путем решения задачи о тепловом взрыве газовзвеси в замкнутом объеме. Погрешность расчета адиабатической температуры после взрыва составила 1 %.

В расчетах варьировались размер и массовая концентрация угольных частиц. Динамика распространения волны горения следующая. Тепловой источник в центре приводит к зажиганию газа. Метана в смеси недостаточно для поддержания горения, поэтому распространение фронта пламени зависит от количества угольной пыли в объеме и радиуса частиц. На рис. 1 представлена зависимость координаты фронта горения и давления в замкнутом объеме от времени для трех наборов параметров угольной пыли.

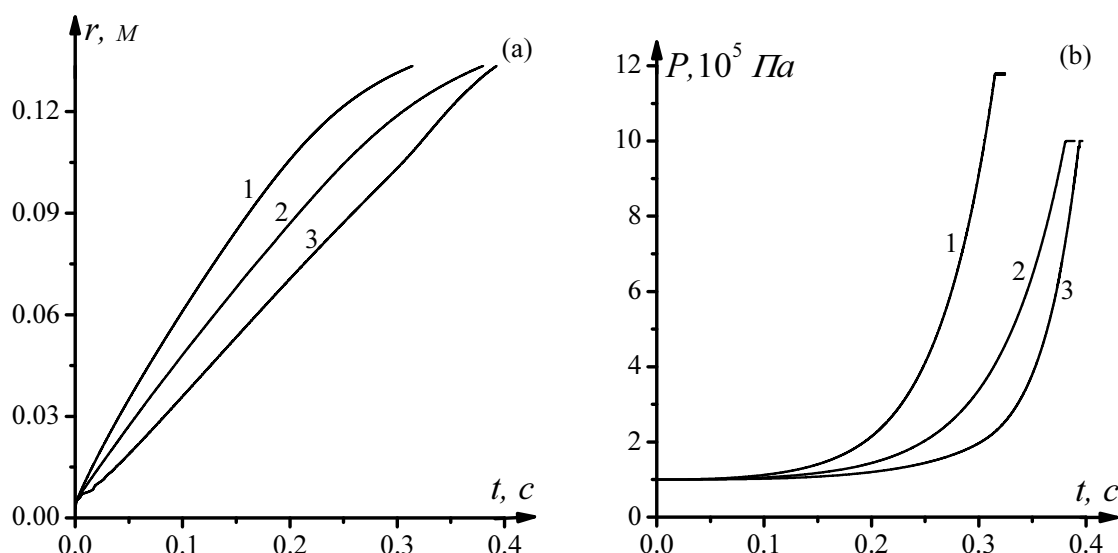


Рис. 1. Изменение координаты фронта горения (а) и давления в объеме (б) во времени.
 $\rho_k = 0.085 \text{ kg/m}^3$; $r_{k,b} = 10^{-6} \text{ m}$ (кривая 1), $\rho_k = 0.068 \text{ kg/m}^3$; $r_{k,b} = 10^{-6} \text{ m}$ (кривая 2),
 $\rho_k = 0.068 \text{ kg/m}^3$; $r_{k,b} = 10^{-5} \text{ m}$ (кривая 3)

Под координатой фронта понимается точка пространства r , где концентрация метана в смеси равна половине исходной концентрации. Из расчетов установлено, что увеличение массовой концентрации частиц в объеме при одном и том же размере частиц приводит к увеличению максимального давления, достигаемого в объеме, (кривые 1 и 2). При уменьшении размеров частиц для одной и той же массовой концентрации увеличивается скорость роста давления в объеме (кривые 2 и 3). Для угле-метано-воздушной смеси с крупными частицами угольной пыли зависимость координаты фронта пламени от времени является линейной (кривая 3, рис. 1а). В то же время для горения смеси с мелкодисперсной угольной пылью зависимость координаты фронта горения от времени нелинейная. Мелкие частицы горят вместе с газом. Характер передвижения фронта горения угле-метано-воздушной смеси с мелкодисперсной пылью качественно близок к газу, где скорость перемещения фронта зависит от давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-60091мол_а_дк).

- [1] Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука, 1987. 491 с.
- [2] Нигматулин Р.И. *Динамика многофазных сред*. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
- [3] Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. *Численное решение многомерных задач газовой динамики*. М.: Наука, 1976. 400 с.

ЯЧЕИСТЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ СЛОЯ ПОРОШКА МЕТАЛЛА ПРИ ЕСТЕСТВЕННОМ КОНВЕКТИВНОМ ТЕЧЕНИИ ГАЗА

П.М. Кришеник, С.В. Костин, К.Г. Шкадинский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: petr@ism.ac.ru

В представленной работе изучается распространение фронта фильтрационного горения и возможность его структурирования. Появление сложных ячеек при исследовании неустойчивости горения пористых гетерогенных сред отмечались ранее в [1–3]. Здесь изложены результаты экспериментального и теоретического анализа нелинейной динамики горения гетерогенных сред в режиме естественной фильтрации газа.

Предложен и обоснован подход экспериментального исследования горения слоя порошка металла в квазидвумерном приближении с учетом влияния гравитационных сил. Схема эксперимента представлена на рис.1. Изучена структура зоны горения слоя порошка металла в сквозных воздушных наклонных каналах, при этом основное внимание уделено исследованию влиянию свободно конвективных течений газа на устойчивость горения. Фильтрационный транспорт газового реагента в зону реакции осуществляется вдоль воздушного зазора с регулируемыми размерами, что позволяет легко изменять “эффективную проницаемость” пористой среды. Исследуются процессы перестройки волновых режимов при потере устойчивости плоского фронта горения порошка титана по мере движения зоны реакции снизу-вверх. Особенностью исследуемого процесса является наличие газообразных примесей, влияющих на газообмен в зоне реакции, потерю устойчивости плоского фронта, формирование и распространение неоднородных и ячеистых волновых структур.

Показано, что гетерогенное горение вблизи критических условий его существования при ограничении подвода газообразного реагента в зону реакции сопровождается перестройкой плоского однородного фронта в более сложные волновые структуры: ячеистые, поперечно-ячеистые, неоднородные. Установлена связь естественно конвективного движения воздушной смеси с процессами структурированности фронта горения, изменения скоростей распространения фронта и газа в процессе горения, пульсирующих характеристик движения ячеек. Показано, что создание условий для роста конвективного отвода инертных газов с зоны гетерогенного горения в сквозном наклонном канале приводит к увеличению полноты сгорания конденсированного горючего и стабилизации фронта.

При конвективном горении в сквозных наклонных расположенных под углом к горизонту, наблюдалась сложная очерёдность перестройки режимов

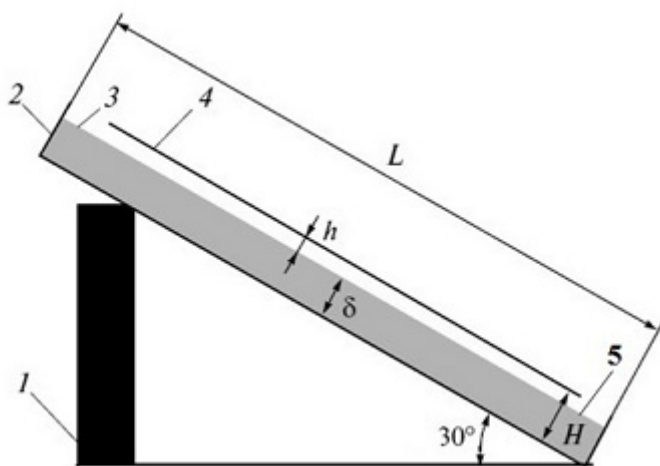


Рис.1. Модель прямоугольного сквозного канала:
1-опора, 2-кювета, 3- слой титана, 4- кварцевое стекло,
 δ -толщина слоя порошка, h - высота зазора,
 H - высота бортиков кюветы, L - длина кюветы.

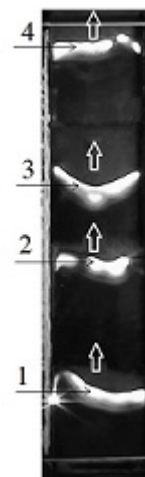


Рис.2. Коллаж изменения
структуры зоны горения
снизу вверх.

горения (рис.2). Изменение структуры фронта, его устойчивости, скорости горения связано с изменением силы конвекции с момента её формирования: увеличения конвекции по мере заполнения части канала горячей газовой смесью в начале процесса до её убывания по мере приближении зоны горения к открытому концу воздушного канала. На начальном этапе после инициирования горения слоя порошка формируется сплошной неоднородный волновой режим. Он характеризуется интенсивным взаимодействием титана с кислородом и азотом. Фронт горения состоит из ярких очагов, соединенных между собой участками с менее интенсивным свечением. Прогретые инертные примесные газы под действием конвективных сил “выносятся” в верхнюю часть канала перед фронтом горения. С ростом их концентрации происходит перестройка неоднородного фронта в ячеистый режим горения (рис.2, цифра 2). Особенностью распространения сформировавшегося ячеистого горения, является зигзагообразное направление движения ячеек: после каждого очередного разворота или образования новой ячейки траектория ее движения примыкала к границе, отделяющей порошок титана от продукта реакции. При полном заполнении верхней части канала прогретым газом происходит увеличение конвективного потока воздушной смеси в зону реакции, что приводит к стабилизации горения и формированию устойчивого фронта. Наблюдается объединение ячеек в сплошной фронт гиперболической формы (рис.2, цифра 3). Изогнутая форма фронта (рис.3), увеличение яркостной температуры, глубины превращения и количества расплавленного продукта в вершине дуги направленной вниз, навстречу восходящему потоку, связаны с особенностями макрокинетического механизма спутного режима горения с широкой зоной реакции.

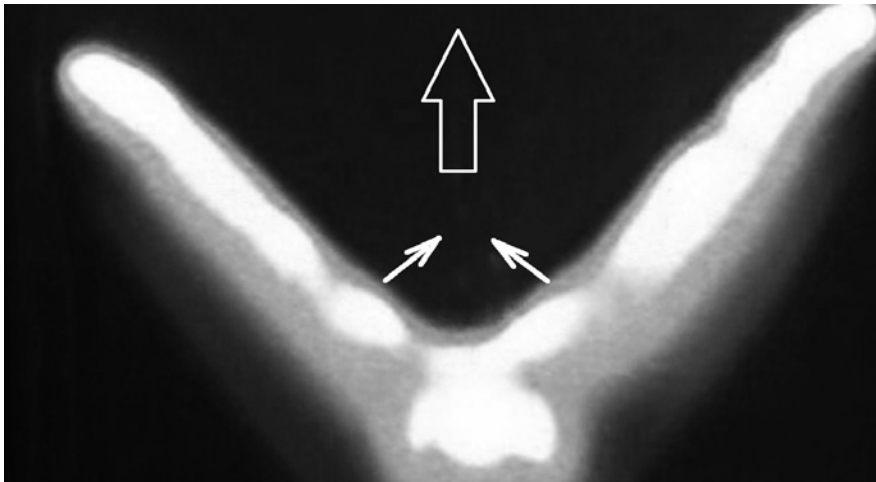


Рис.3.

Наличие широкой зоны реакции обусловлено возможностью образования соединений с разной степенью окисления кислородом и азотом воздушной смеси. При приближении гиперболического фронта к открытому концу канала вновь наблюдалось его разрушение на ячейки, которое связано с уменьшением конвективного “выноса” инертного и примесного газов из зоны реакции.

Зависимость естественно конвективных течений газа в наклонных каналах от положения фронта горения слоя порошка металла приводят к перестройке структуры зоны реакции. Последовательность трансформации режимов:

- разрушение сплошного фронта и формирование неоднородного или ячейчатого режима из-за увеличения концентрации инертного газа в зоне реакции на начальной стадии процессов установления конвективного переноса;
- слияние ячеек горения и формирование устойчивого сплошного фронта при развитии конвективного переноса газа по мере заполнения канала горячими газообразными продуктами;
- разрушение гиперболического фронта и формирование ячейчатых волновых структур (рис.2, цифра 4) с уменьшением влияния свободно конвективного переноса газа при приближении горения к верхнему зазору.

- [1] С.В. Костин, К.Г. Шкадинский, Ячейчатые режимы фильтрационного горения, *Докл. РАН*. 2010. Т. 435, №2, сс.182–185.
- [2] С.В. Костин, П.М. Кришеник, Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, Ячейчатые режимы фильтрационного горения пористого слоя, *Физика Горения и Взрыва*, 2012, Т. 48, №1, сс. 1–11.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТАНТАЛАТА $Mg_4Ta_2O_9$ МАГНИЕМ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

М.В. Крыжанов, В.М. Орлов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

e-mail: kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных способов получения танталовых порошков с развитой поверхностью [1]. При восстановлении в системе Ta_2O_5 -Mg получены порошки с удельной поверхностью на уровне $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Восстановление было неполным. Порошки содержали около 30% танталата $Mg_4Ta_2O_9$ [2].

Нами показано, что использование в качестве прекурсора $Mg_4Ta_2O_9$ при восстановлении парами магния позволяет в несколько раз увеличить удельную поверхность порошков тантала [3]. Представляла интерес возможность увеличения удельной поверхности порошков при восстановлении $Mg_4Ta_2O_9$ магнием в режиме СВС.

В качестве исходного материала использовали синтезированные порошки $Mg_4Ta_2O_9$, восстановителем служил порошок магния марки МПФ-1 по ГОСТ 6001-79. Избыток восстановителя составлял 10–75% от стехиометрии. Для увеличения реакционной способности реагенты дополнительно размалывали в шаровой мельнице. Из полученной шихты прессовали таблетки диаметром 20 мм, массой 15–20 г, высотой около 20 мм с относительной плотностью 50–58 % и восстанавливали при давлении аргона 0.15 МПа. Методика экспериментов и схема установки аналогичны работе [2].

Вследствие недостаточной реакционной способности шихты для инициирования горения требовался её подогрев до 200°C . В этих условиях при восстановлении шихты с избытком магния 75% получен порошок с удельной поверхностью $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (содержание магния 0,03%). В докладе приведены параметры процесса в зависимости от условий активации шихты.

- [1] C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee, Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2010. vol. 14, nos. 3–4, pp. 53–68.
- [2] В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, *Металлы*, 2010, №3, сс. 18–23.
- [3] В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов, *Металлы*, 2015, №4, сс. 93–97.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОВОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ С УЧЕТОМ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Кудинов, А.В. Еремин, И.В. Кудинов

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

e-mail: totig@yandex.ru

Составной частью теории горения является теория теплового воспламенения, в которой изучается протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения. Основным её содержанием является определение критических условий и времени задержки теплового воспламенения [1, 2]. Известные математические модели теплового воспламенения основаны на параболических уравнениях, описывающих тепловые процессы с бесконечной скоростью распространения теплоты. Для учета конечной скорости необходимо, чтобы в уравнениях теплового воспламенения учитывалась пространственно – временная нелокальность (релаксационные свойства материалов). Учет этого фактора, как будет показано ниже, приводит к существенному изменению времени задержки воспламенения, ввиду ограничения теплового потока, отводимого от системы, которое определяется величиной коэффициента релаксации.

Для вывода дифференциального уравнения теплового воспламенения с учетом локальной неравновесности воспользуемся формулой закона Фурье для теплового потока, в которой учитывается ускорение во времени как теплового потока, так и градиента температуры [3]:

$$q = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} - \tau_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial t} \right) - \tau_1 \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (1)$$

где q – тепловой поток; T – температура; x – координата; t – время; λ – коэффициент теплопроводности; τ_1 , τ_2 – коэффициенты релаксации, соответственно теплового потока и скалярной величины градиента температуры.

Подставляя (1) в уравнение теплового баланса

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} + \omega = 0,$$

находим

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau_1 \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + a\tau_2 \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\omega}{c\rho}, \quad (2)$$

где a – коэффициент температуропроводности; c – теплоемкость; ρ – плотность; $\omega = [Qk_0 \exp(-E/RT)]/c$ – мощность внутренних источников теплоты; Q – тепловой эффект реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Очевидно, что при $\tau_1 = \tau_2 = 0$, уравнение (2) приводится к классическому уравнению теплового воспламенения.

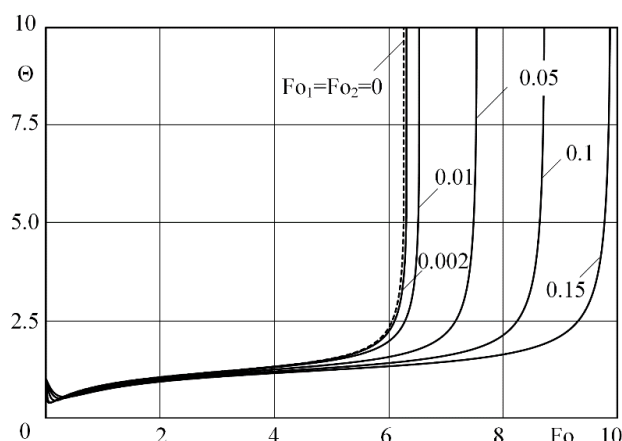
Найдем решение задачи теплового воспламенения для пластины с граничными условиями первого рода в следующей математической постановке:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial Fo} + Fo_1 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Fo^2} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + Fo_2 \frac{\partial^3 \Theta}{\partial \xi^2 \partial Fo} + \tau \exp\left(-\frac{E}{R(\Theta \Delta T + T_{\text{ст}})}\right); \quad (3)$$

$$\Theta(\xi, 0) = 1; \quad \partial \Theta(\xi, 0) / \partial Fo = 0; \quad \partial \Theta(0, Fo) / \partial \xi = 0; \quad \Theta(1, Fo) = 0, \quad (4)$$

где $\Theta = (T - T_{\text{ст}}) / \Delta T$; $Fo = at / \delta^2$; $\xi = x / \delta$; $\tau = \delta^2 Q k_0 / (\Delta T c a)$; $Fo_1 = a \tau_1 / \delta^2$; $Fo_2 = a \tau_2 / \delta^2$; τ – комплекс, имеющий размерность времени; $\Delta T = T_0 - T_{\text{ст}}$; T_0 – начальная температура; $T_{\text{ст}}$ – температура стенки; Fo_1, Fo_2 – безразмерные коэффициенты релаксации; δ – толщина пластины.

Для решения задачи (3), (4) был использован метод конечных разностей. Исходные данные были следующие: $\tau = 3.39 \cdot 10^8$, с; $E = 127000$, Дж/моль; $R = 8.31$, Дж/(моль · К); $\Delta T = 10$, К; $T_{\text{ст}} = 850$ К.



Фиг. 1. Изменение температуры во времени

Результаты расчетов приведены на фиг. 1. Их анализ позволяет заключить, что величина безразмерных коэффициентов релаксации существенно влияет на время задержки теплового воспламенения. Так, при $Fo_1 = Fo_2 = 0.15$ оно возрастает примерно на 1/3 по сравнению со случаем, когда релаксационные свойства материала не учитываются ($Fo_1 = Fo_2 = 0$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-38-00059мол_а).

- [1] Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука. 1967. 492 с.
- [2] Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Современное состояние теории теплового взрыва, *Успехи химии*, 1966. Т. 35. Вып. 4, сс. 656–682.
- [3] Кудинов В.А., Кудинов И.В. Исследование теплопроводности с учетом конечной скорости распространения теплоты, *Теплофизика высоких температур*, 2013, Т. 51, №2, сс. 301–310.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В ПЛАСТИНЕ С НЕЛИНЕЙНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛОТЫ С УЧЕТОМ ЛОКАЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА

В.А. Кудинов, А.В. Еремин, И.В. Кудинов, Е.В. Стефанюк

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

e-mail: totig@yandex.ru

В зависимости от соотношения мощности внутренних источников с параметрами граничных условий теплообмен может протекать либо в условиях, приводящих к установившемуся состоянию, либо к неограниченному возрастанию температуры (тепловому взрыву). Известные математические модели подобных процессов основаны на параболических уравнениях, в которых заложена бесконечная скорость распространения теплоты, связанная с неучетом локальной неравновесности процессов теплообмена [1, 2]. В связи с чем, для малых значений временной и пространственной переменных известные модели неадекватно описывают реальные физические процессы, в том числе и время задержки теплового взрыва (для краевых задач с источниками теплоты).

Для вывода уравнения теплопроводности с учетом пространственно – временной нелокальности будем использовать уравнение теплового баланса

$$c\rho\partial T/\partial t = -\partial q/\partial x - \omega(T) \quad (1)$$

и формулу закона Фурье с релаксацией теплового потока и скалярной величины градиента температуры [1]

$$q = -\lambda\partial T/\partial x - \lambda\tau_2\partial^2 T/(\partial x\partial t) - \tau_1\partial q/\partial t, \quad (2)$$

где T – температура; x – координата; t – время; q – тепловой поток; c – теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; τ_1, τ_2 – коэффициенты релаксации, соответственно теплового потока и градиента температуры; $\omega(T) = \omega_0(1 + \beta T)$ – мощность источника теплоты; ω_0 – мощность источника при начальной температуре; β – коэффициент.

Подстановкой (2) в (1) находится дифференциальное уравнение локально – неравновесного теплопереноса. Математическая постановка задачи для бесконечной пластины с локально – неравновесными граничными условиями третьего рода имеет вид

$$\frac{\partial \Theta}{\partial Fo} + Fo_1 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Fo^2} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + Fo_2 \frac{\partial^3 \Theta}{\partial \xi^2 \partial Fo} + Po_1 \Theta + Po_2; \quad (3)$$

$$\Theta|_{Fo=0} = 0; \quad (4) \quad \partial \Theta / \partial Fo|_{Fo=0} = 0 \quad (5)$$

$$[\partial\Theta/\partial\xi + Fo_2 \partial^2\Theta/(\partial\xi\partial Fo) - Bi_1(\Theta - Fo_1\partial\Theta/\partial Fo + \Delta T_1)]_{\xi=0} = 0; \quad (6)$$

$$[\partial\Theta/\partial\xi + Fo_2 \partial^2\Theta/(\partial\xi\partial Fo) - Bi_2(\Delta T_2 + \Theta + Fo_1\partial\Theta/\partial Fo)]_{\xi=1} = 0, \quad (7)$$

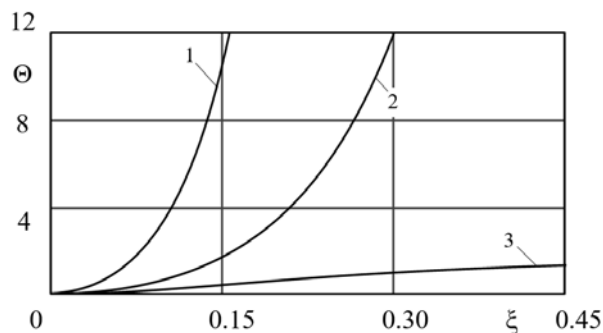
где $\Theta = \frac{T - T_0}{T_{c1} - T_0}$; $Fo = \frac{at}{\delta^2}$; $\xi = \frac{x}{\delta}$; $Po_1 = \frac{\omega_0 \delta^2 \beta}{ac\rho}$; $Po_2 = Po_1 \frac{1 + \beta T_0}{\beta \Delta T}$;

$$\Delta T = T_{c1} - T_0; \quad Fo_1 = \frac{a\tau_1}{\delta^2}; \quad Fo_2 = \frac{a\tau_2}{\delta^2}; \quad Bi_1 = \frac{\alpha_1 \delta}{\lambda}; \quad Bi_2 = \frac{\alpha_2 \delta}{\lambda};$$

$\Delta T_1 = (T_0 - T_{c1})/\Delta T$; $\Delta T_2 = (T_{c2} - T_0)/\Delta T$; T_0 – начальная температура; T_{c1}, T_{c2} – температуры сред; α_1, α_2 – коэффициенты теплоотдачи; δ – толщина пластины.

Для решения задачи (3)–(7) методом конечных разностей использовались следующие исходные данные: $Bi_1 = 5$; $Bi_2 = 10$; $Po_1 = 25$, $Po_2 = 5.56$ при $\beta = 0.1$ и $Po_1 = 0.25$, $Po_2 = 2.806$ при $\beta = 0.001$.

Анализ результатов расчетов позволяет заключить, что при $\beta = 0.1$ тепловой взрыв наблюдается при любых значениях $Fo_1 = Fo_2$, причем время задержки теплового взрыва для $Fo_1 = Fo_2 = 0.05$ (кривая 1) почти в два раза превышает это время для $Fo_1 = Fo_2 = 0.001$ (кривая 2). При $\beta = 0.001$ тепловой взрыв отсутствует.



Фиг. 1. Изменение температуры во времени: 1, 2 – $\beta = 0.1$; 3 – $\beta = 0.001$; 1 – $Fo_1 = Fo_2 = 10^{-3}$; 2 – $Fo_1 = Fo_2 = 0.05$; 3 – $Fo_1 = Fo_2 = 0.1$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-38-00059мол_а).

- [1] Кудинов В.А., Кудинов И.В., Математическая модель локально-неравновесного теплопереноса с учетом пространственно-временной нелокальности. *Инженерно-физический журнал*. 2015. Т. 88. №2. сс. 393–408.
- [2] Кудинов В.А., Еремин А.В., Стефанюк Е.В., Критические условия теплового взрыва в пластине с нелинейным источником теплоты. *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2016. №1. сс. 44–49.

ПРИМЕНЕНИЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ И МЕТАЛЛУРГИИ

А.Е. Кудряшов, Ю.С. Погожев, Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов

НИТУ МИСиС, Москва, Россия

e-mail: aekudr@rambler.ru

Наиболее широкое применение в качестве электродных материалов для технологии электроискрового легирования (ЭИЛ) нашли твердые сплавы марок ВК и ТК. Однако они характеризуются высокой эрозионной стойкостью и не всегда обеспечивают требуемые эксплуатационные характеристики изделий.

Применение технологий СВС (компактирование, экструзия) позволяет получать прогрессивные электродные материалы на безвольфрамовой основе.

Наиболее перспективными для применения в качестве электродов для технологии ЭИЛ являются дисперсно-упрочненные СВС-материалы, получаемые путем целенаправленного легирования нано- или ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений (ZrO_2 , Al_2O_3 , NbC, Si_3N_4 , W, WC, WC-Co, Mo- Al_2O_3 , нано- и ультрадисперсный алмаз). За счет резкого увеличения числа центров кристаллизации в расплаве в процессе горения формируется материалы с модифицированной структурой и повышенной эрозионной способностью.

Применение дисперсно-упрочненных сплавов позволяет получать однородные по составу и структуре покрытия, с повышенными микротвердостью, износостойкостью и жаростойкостью [1].

Наибольший эффект от применения технологии ЭИЛ и СВС-материалов проявляется при упрочнении крупногабаритных, дорогостоящих изделий (штампы, прокатные валки), а также деталей техники специального назначения.

Применение СВС-электродных материалов (СТИМ-40НАКНн ($TiC-NiAl-NbC^{нано}$), СТИМ-9/20АВн ($TiB_2-TiAl-W^{нано}$) и др.) позволяет увеличить стойкость штампов до 5 раз.

Разработанная технология упрочнения штампов и СВС-электродные материалы апробированы и внедрены на ряде предприятий.

Применение СВС-материалов СТИМ-4 ($TiB-Ti$), СТИМ-39НА2,5У ($TiC-NiAl-УДА$) увеличило стойкость прокатных валков для производства медной проволоки до 4 раз. Разработанная технология упрочнения валков внедрена на заводе «ЭЛКАТ» («Москабельмет»).

Обработка поверхности калибра прокатных валков горячей прокатки из белого чугуна на ОАО «ОЭМК» сплавом СТИМ-40НА повысило их стойкость в 4 раза.

Перспективным является применение СВС-электродов для упрочнения деталей авиационной техники. Деталь «Фланец» с покрытием из электрода

СТИМ-3БВн ($\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-W}^{\text{нано}}$), применяемая в двигателе 117С прошла стендовые ресурсные испытания. Сплав СТИМ-3БВн рекомендован для внедрения в технологический процесс на ПАО УМПО.

Новейшим направлением является применение СВС-электродных материалов и технологии ЭИЛ в медицине для обработки имплантатов из титановых сплавов [2].

- [1] E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, P.V. Vakaev, D.V. Shtansky, F. Gammel, R. Suchentrunk, J.J. Moore, The prospects of nanodispersive powders application in surface engineering technologies. *Surface and Coatings Technology*, vols. 180–181, March 2004 (2004-03), pp. 347–351.
- [2] A.N. Sheveyko, E.I. Zamulaeva, A.E. Kudryashov, Structural transformations in $\text{TiC-CaO-Ti}_3\text{PO}(x)\text{-(Ag}_2\text{Ca)}$ electrodes and biocompatible TiCaPCO(N)-(Ag) coatings during pulsed electrospark deposition, *Surface and Coatings Technology* 302 (2016) 327–335.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ NaCl НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ СМЕСИ Ni–Al И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

В.В. Курбаткина¹, Е.И. Пацера¹, А.Ж. Рахимова¹, А.Г. Бодян¹, Е.А. Левашов¹,
А.И. Логачева², Д.Ю. Ковалев³

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

²ОАО «Композит», Королев, Россия

³Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: vvkurb@mail.ru

Сплавы на основе NiAl обладают ценными физико-химическими и механическими свойствами, а именно высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью вплоть до $(0,7-0,8)T_{пл}$, жаростойкостью до 1100°C, низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Для современных технологий получения изделий, таких как искровое плазменное спекание (SPS), горячее изостатическое прессование (HIP) и др. требуются узкофракционные порошки размером в несколько микрон. В большинстве случаев были получены материалы с размером зерен 50-60 мкм. Для уменьшения размера зерен алюминида никеля в реакционную смесь вводят различные модифицирующие добавки, которые снижают температуру и скорость горения, оказывая влияние на состав, структуру и размер зерен целевого продукта. Среди обсуждаемых добавок интерес представляет хлорид натрия, который является ингибитором роста зерен, порообразователем, активирующим процессы массопереноса и структурообразования, доступен и беспрепятственно удаляется из продуктов горения путем отмывки. В тоже время исследований, раскрывающих характер влияния NaCl на стадийность структурообразования алюминида никеля в волне горения СВС смесей в системе Ni–Al, явно недостаточно. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния добавки NaCl на процесс горения смеси Ni–Al и структурообразование алюминида никеля.

Исследование влияния добавки соли NaCl на параметры горения смеси Ni + Al показало, что NaCl уменьшает тепловыделение, температуру и скорость горения. При содержании NaCl более 20% реакционная смесь не способна к горению в самоподдерживающем режиме при $T_0 = T_{комн.}$ Фазовый состав продуктов синтеза зависит от содержания NaCl в смеси: при содержании более 15% помимо NiAl образуется вторая фаза Ni₂Al₃. Активную роль в процессе фазо- и структурообразования продуктов синтеза из смесей с NaCl играют газообразные хлориды натрия и алюминия. Образование алюминида никеля начинается в зоне прогрева за счет инфильтрации летучих хлоридов из зоны горения, переходит в активную стадию в зоне горения (реакционная диффузия никеля в расплаве на основе алюминия) и заканчивается в зоне догорания. Кристаллизация в зоне догорания NaCl по границам зерен NiAl, затрудняет рекристаллизацию, что способствует формированию мелкозернистой структуры интерметаллида. Размер зерна NiAl в образцах, синтезированных из реакционной смеси с NaCl в 2–3 раза мельче, чем в образцах, полученных из смесей без добавления хлорида натрия.

ПРИМЕНЕНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМЫ Mo–Si–B ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВЫЙ СПЛАВ ЭП718-ИД

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

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

e-mail: nikolovich92@bk.ru

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

Наиболее эффективным путем повышения ресурса и надежности ответственных деталей авиационной техники является нанесение на их рабочие поверхности многофункциональных защитных покрытий различными методами поверхностной инженерии, например, методом электроискрового легирования (ЭИЛ). К преимуществам технологии импульсного электроискрового легирования относится: высокая адгезия формируемых покрытий, возможность локальной обработки поверхности изделий, в том числе крупногабаритных, относительная простота реализации метода, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед нанесением, высокая надежность оборудования. Технологический процесс нанесения покрытий относится к экологически чистым, характеризуется низким энергопотреблением, высокой рентабельностью и быстрой самоокупаемостью инвестиций. Метод сопровождается различными физико-химическими превращениями поверхностного упрочненного слоя детали.

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

В качестве электродов применяли жаростойкие материалы системы Mo–Si–B, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. В работе применялись 4 состава материалов: 51% Mo₂B + 2% MoB + 47% Mo₅SiB₂, 41% MoB + 59% MoSi₂, 96% Mo₅SiB₂ + 2% Mo₃Si + 2% Mo, 89% MoSi₂ + 9% MoB + 2% Mo₅Si₃. В качестве материала катода использовали никелевый сплав ЭП718-ИД (ХН45МВТЮБР-ИД), применяемый для изготовления деталей и узлов авиационной техники.

Формирование поверхностного слоя осуществлялось на установке «ALIER-METAL 303» на воздухе поочередным локальным воздействием импульсного

разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода, при варьировании энергетических режимов обработки ($E = 0,048\text{--}0,192$ Дж).

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

Установлено, что шероховатость покрытий зависит от состава электродных материалов, а также от энергетического режима обработки и составляет 6,3–8,7 мкм (на оптимальном режиме).

В результате импульсной электроискровой обработки на установленном оптимальном энергетическом режиме на поверхности никелевого сплава формируются покрытия, характеризующиеся высокой сплошностью (до 100%), толщиной до 30 мкм, микротвердостью до 4,4 ГПа. По результатам трибологических испытаний было выявлено снижение скорости износа до 4,2 раза.

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

Установлено, что электроискровая обработка электродами Mo–Si–B способствует увеличению жаростойкости и износостойкости сплава ЭП718-ИД, а применение СВС-электродных материалов перспективно для упрочнения деталей авиационной техники из никелевых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ МИСиС среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг (проект К2-2014-012).

- [1] Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С., Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности, *Электронный научный журнал ТРУДЫ ВИАМ*, 2013. №1.
- [2] Levashov E.A., Pogozhev Yu.S. N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation, *Ceramics Intenational*, 2014, vol. 40, pp. 6541–6552.

ПРОДУКТЫ СВС-РЕАКЦИИ В СМЕСИ ПОРОШКОВ Ti, Al, C, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОТОКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

О.К. Лепакова¹, Г.В. Потемкин², Н.Н. Голобоков¹, А.Е. Лигачёв³, М.В. Жидков⁵,
Ю.Р. Колобов^{5,6}, Ю. М. Максимов¹, Н.Н. Коваль⁴, А.Д. Тересов⁴

¹Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, Томск

²Томский политехнический университет, Томск

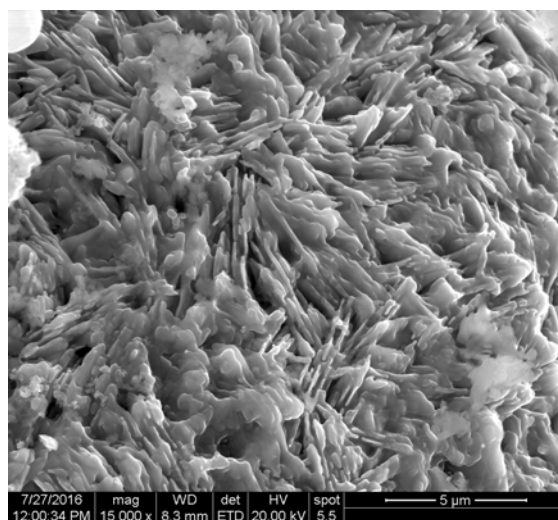
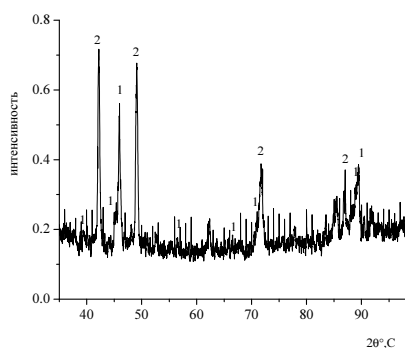
³Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН, Москва

⁴Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

⁵Белгородский государственный университет, Белгород

⁶Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Москва

С помощью пучка электронов (15 кэВ, длительность импульса 200 мкс, плотность энергии 40 Дж/см²) показана возможность инициирования СВС реакции в стандартной смеси порошков Ti–Al–C. Воздействие пучка электронов на смесь порошков 3Ti–1,1Al–1,8C приводит к образованию только Ti₃AlC₂, в то время, как инициирование СВС-реакции традиционным нагревом приводит к образованию двух соединений с наноламинатной структурой – Ti₃AlC₂, и TiC. На рис. слева – дифрактограмма порошковой смеси: (1) Ti₃AlC₂, (2) TiC. Фотография справа – длинные вытянутые пластины фазы Ti₃AlC₂, полученная в результате СВС-реакции под воздействием пучка электронов.



СВС-ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Ti-C-Co-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ag-Mg}$ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

Н.В. Литовченко¹, А.Ю. Потанин¹, Н.А. Кочетов^{1,2}, Ю.С. Погожев¹, Е.А. Левашов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: litovnat@gmail.com

Перспективным направлением инженерии поверхности является функционализация поверхности титановых имплантатов путем создания композиционных покрытий, обладающих биосовместимостью, биоактивностью, а также антибактериальным эффектом. Важной задачей при разработке таких покрытий является получение электродных материалов с гомогенным распределением металлических и неметаллических компонентов, решение которой обеспечит получение качественных покрытий. В связи с этим целью работы является разработка перспективных СВС электродов для электро-искрового осаждения покрытий медицинского назначения при использовании реакционных смесей, содержащих в своем составе $\text{Ti-C-Co-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ag-Mg}$.

Составы смесей рассчитывались из уравнения $(100\% - X)(\text{Ti} + 0,5\text{C}) + 10\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + X\text{Co}$, где параметру зашихтовки X придавались значения 0, 10, 20 и 30 %. Для обеспечения антибактериального эффекта покрытий в состав реакционной смеси с параметром $X = 20$ % вводились Ag и Mg в количестве 4 ат. %. Экспериментальные образцы электродных материалов были получены по технологии силового СВС- компактирования. Результаты структурных исследований показали, что основными фазами являются округлые зерна нестехиометрического карбида титана, окруженные связкой на основе фосфата титана Ti_3PO_x ($X = 0$ и 10%) или фосфида CoTiP ($X = 20$ и 30%) с включениями CaO . При $X = 10$ и 20% в связке образуется интерметаллид TiCo , а при $X = 30\%$ – TiCo_2 . Увеличение содержания кобальта способствовало общему измельчению зеренной структуры электродных материалов. Добавление в реакционную смесь серебра и магния привело к формированию зерен размером до 6 мкм из твердого раствора на основе серебра состава AgMg_x , где $x = 0,12\text{--}0,14$.

Исследования макрокинетики горения реакционных смесей позволили определить характер зависимости скорости (U_T) и температуры горения (T_T) от содержания кобальта в смеси. Показано, что его увеличение привело к снижению температуры и скорости горения. Помимо этого, были измерены некоторые физические свойства полученных электродных материалов: гидростатическая ($r_{\text{гидр}}$) и истинная плотности; остаточная пористость ($P_{\text{ост}}$); средний размер зерна карбидной фазы ($D_{\text{ср}}$).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг. (проект № К2-2014-012) в части получения электродных материалов и в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 16-08-00525), в части изучения процесса горения.

СВС ПОРИСТЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ГОРЕЛОК НОВОГО ТИПА

А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гуцин

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,
634055 Россия

e-mail: maznoy_a@mail.ru

Ключевым элементом инфракрасных горелок, также известных как пористые горелки, радиационные горелки, является пористый материал, фильтруясь через который к зоне горения поступает газообразная топливная смесь. В данных горелках часть тепла сгорания передаётся пористому материалу, который раскаляется до 600–1200°C и излучает в ИК диапазоне. Преимуществами пористых горелок в сравнении с факельными горелками является эффективная генерация ИК-излучения, снижение температуры уходящих газов, высокие параметры экологии. Широкое применение в практике (промышленные и бытовые ИК обогреватели) нашли инфракрасные горелки плоской конфигурации, основанные на пористых керамических или стальных материалах. Для создания котлов и бойлеров целесообразно использовать осесимметричные горелки (цилиндрические, сферические). Ввиду того, что керамика подвержена хрупкому разрушению, а стали – окислению, эксплуатация горелок осесимметричной формы сопряжена с существенными трудностями, порой непреодолимыми. Предложено использовать в качестве пористых горелок материалы на основе интерметаллида никель-алюминий, получаемые прямым синтезом из порошковой шихты Ni–Al методом СВС (рис. 1). Среди интерметаллических сплавов Ni–Al имеет максимальные параметры высокотемпературной пластичности и коррозионной стойкости. Данные свойства материала позволяют организовывать внутренний режим пористой горелки [1], когда горение происходит во внутренней полости осесимметричного пористого тела. Этот режим позволяет обеспечить оптимальные условия для теплообмена продуктов сгорания с каркасом пористого тела и характеризуется повышенным лучистым КПД горелок.



Рис. 1. Пористые Ni–Al горелки, получаемые методом СВС.

На рисунке 2 приведены зависимости лучистого КПД η (доля энергии сгорания топлива, перешедшая в излучение) для разных типов пористых горелок и открытых пламён в зависимости от их тепловой нагрузки. Видно, что η пламён находится на уровне 10%. Горелки из металлических материалов обладают η на уровне 20–30%. Горелки на основе высокопористой керамики, характеризуются лучистым КПД порядка 30–40 % (кривая 3). Перечисленные выше пористые горелки имеют плоскую архитектуру и работают во внешнем режиме горения. Здесь пламя расположено в непосредственной близости от радиационной поверхности либо на незначительную глубину погружается в неё. Кривая 6 – η осесимметричных горелок на основе NiAl материала, полученного методом СВС. Максимальный КПД достигает значений 60%. Повышенный КПД является особенностью внутреннего режима горения.

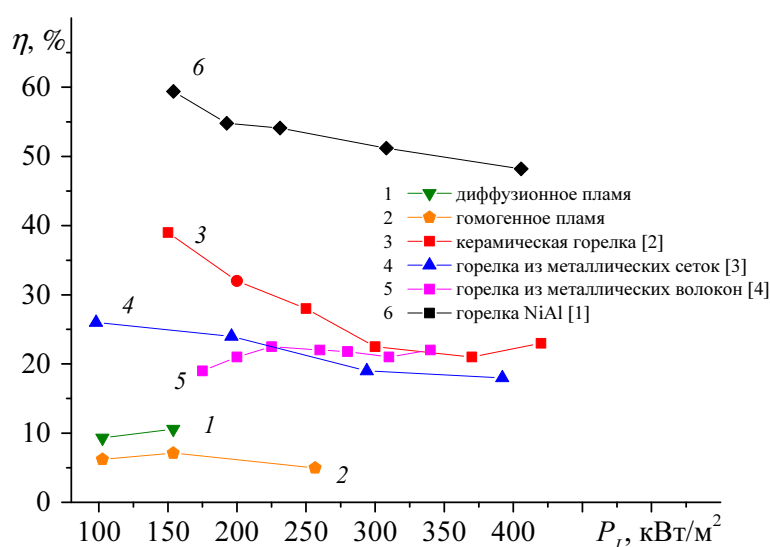


Рис. 2. Зависимость лучистого КПД от тепловой нагрузки. Кривая 1 – для открытого диффузионного пламени. Кривая 2 – для гомогенного пламени. Кривая 3 – горелка на основе керамики. Кривая 4 – горелка на основе металлических сеток. Кривая 5 – горелка на основе металлических волокон. Кривая 6 – осесимметричная горелка на основе Ni–Al

- [1] R. Fursenko, A. Maznoy, E. Odintsov, A. Kirdyashkin, S. Minaev, K. Sudarshan. Temperature and radiative characteristics of cylindrical porous Ni-Al burners. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2016. vol. 98. pp. 277–284.
- [2] M. M. Abdelaal et al., Effect of oxygen enriched air on porous radiant burner performance and NO emissions. *Exper. Therm. Fluid Sci.*, 2013. vol. 45, pp. 163–168
- [3] S. A. Hashemi et al., Experimental study of operating range and radiation efficiency of a metal porous burner. *Thermal Sci.*, 2015. vol. 19, pp. 11–20.
- [4] S. A. Leonardi et al., Radiation and thermal performance measurements of a metal fiber burner. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 2002. vol. 73, pp. 491–501.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОМСКОМ НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ

Ю.М. Максимов

¹Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,
Томск, Россия

e-mail: combustion2005@yandex.ru

В настоящее время отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН состоит из четырех лабораторий и опытного производства.

В лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в гетерогенных системах исследования проводятся по двум направлениям: математическая кинетика неизотермического химического превращения в гетерогенных системах [1], численное моделирование высокоскоростных ударных явлений в инертных и реагирующих сплошных средах. Развитый в лаборатории макроскопический подход описания физико-химических и структурных превращений при неизотермическом синтезе позволяет направленно проводить поиск оптимальных режимов получения конечных продуктов реакции с заданными свойствами [2].

В лаборатории новых металлургических процессов продолжают исследования процессов азотирования сплавов, в том числе сложных, комплексных, в составе которых содержатся несколько нитридообразующих элементов. Детализирован механизм и закономерности их взаимодействия с азотом в режиме как естественной, так и вынужденной фильтрации активного газа. Осуществлен СВС широкого класса композиционных керамических материалов на основе нитридов. В частности, на примере горения промышленного ферросилиция в азоте в присутствии С, Al, природного сырья и др. исследован сопряженный синтез композиционных металлокерамических пористых материалов [3]. Разработан способ синтеза пористой композиционной керамики на основе β -сиалона [4], обладающей высокой коррозионной стойкостью. Полученные композиты проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессах деградации органических соединений и позволяют одновременно генерировать молекулярный водород. Полученные результаты перспективны для целей экологического катализа. Разработана технология кальциетермического получения сплавов Nd-Fe-B для постоянных высокоэнергетических магнитов (совместно с Северским технологическим институтом НИЯУ МИФИ) [4].

В лаборатории физической активации исследованы эмиссионные явления в процессах СВС [5]. Показано, что в процессе горения конденсированных систем поверхность к-фазы эмитирует поток электронов и ионов с высокой концентрацией. Экспериментально зарегистрировано электромагнитное радиочастотное излучение. Вероятным механизмом радиочастотной эмиссии является тормозное излучение свободных электронов, вызванное их взаимодействием с ионами и нейтральными атомами газовой плазмы. Обнаружено электромагнитное излучение в коротковолновом оптическом диапазоне, возможной причиной которого является возбуждение газовой фазы потоком «горячих» электронов и

эффектами плазменной рекомбинации. Впервые показано, что выделение энергии в волне горения приводит к появлению акустических сигналов. В работе [6] показано, что волна горения генерирует излучение рентгеновского диапазона со спектром фотонов от 4.5 до 30 кэВ.

Предложены способы получения магнитных материалов, основанные на СВ-синтезе в режиме фильтрации активного газа в сочетании с механической активацией [7]. Использование разработанных порошков в качестве поглотителей электромагнитных волн позволяет снизить радиолокационную заметность, обеспечить биологическую защиту от влияния радиоизлучения.

Совместно с медицинскими учреждениями Сибири осуществляется программа работ по получению наноразмерных оксидных порошков методом механического синтеза и использование их для решения задач медицины и биологии [8].

В лаборатории гетерогенных металлических систем осуществлен синтез МАХ-фаз в системах Ti-Al-C, Ti-Si-C. Полученные МАХ-фазы использованы для нанесения жаро- и износостойких коррозионностойких покрытий для лопаток газотурбинных двигателей [9].

Впервые, непосредственно в волне горения получены пигменты шпинельного типа с широкой цветовой гаммой в мелкодисперсном состоянии. Такие пигменты находят широкое применение в различных областях [10].

- [1] Зелепугин С.А., Иванова О.В., Юношев А.С., Сильвестров В.В., Развитие реакции синтеза сульфида алюминия при взрывном нагружении цилиндрической ампулы, *Доклады академии наук*, 2010. Т. 434, № 5, сс. 643–647.
- [2] Смоляков В.К., Лапшин О.В. *Макроскопическая кинетика механохимического синтеза*, Томск: Изд-во института оптики атмосферы, 2011. 192 с.
- [3] Чухломина Л.Н., Химически и термически сопряженный синтез композиций на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция, *Стекло и керамика*, 2009. № 8, сс. 21–25.
- [4] Л.Н. Чухломина, К.А. Болгару, А.Н. Аврамчик СВ-синтез композиционной керамики на основе β -сиалона с использованием сплава Fe-Si-Al, *Огнеупоры и техническая керамика*, 2013. № 1–2, сс. 15–19.
- [5] Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов, В.Г. Саламатов, *Эмиссионные явления в волне горения СВЧ*, 2009. Т. 45, № 4, с.
- [6] Кирдяшкин А.И., Саламатов В.Г., Ю.М. Максимов, В.Ф. Тарасенко, Рентгеновское излучение в процессах горения конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции, *Доклады академии наук*, 2014. Т. 454, № 1, сс. 60–62.
- [7] Итин В.И., Найден Е.П., Минин Р.В. и др., Способ получения порошка оксидного гексагонального ферритмагнетика с W-структурой, Патент РФ 2 391 183, *Бюлл. Изобрет.* 2010, № 16.
- [8] Магаева А.А., Найден Е.П., Першина А.Г. и др. Наноферритмагнетики: Получение и использование в медицине, *Известия Вузов. Физика*, 2013. Т. 56, № 8/2, сс. 224–226.
- [9] ЛепакOVA О.К., Афанасьев Н.И., Итин В.И., Синтез, фазовый состав, структура и прочностные свойства пористых материалов на основе соединения Ti_3SiC_2 , *Физическая мезомеханика*, 2016. № 2, сс. 108–113.
- [10] Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю. и др., Способ получения керамических пигментов шпинельного типа, Патент РФ 2 580 542, *Бюлл. Изобрет.* 2016, № 10.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ СВС-МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ

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

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

e-mail: manakova_ol@mail.ru

Спектр современных керамических материалов специального назначения весьма широк и разнообразен как по составу, структуре, свойствам, так и по области применения. Особый интерес представляют работы по созданию керамических материалов, в частности дисперсионно-твердеющих, пригодных к эксплуатации в условиях одновременно высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред. Одним из перспективных способов получения дисперсионно-твердеющих керамических материалов является СВС.

В работе изучены фазо- и структурообразование в волне горения СВС и после отжига в вакууме сплавов систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C с металлической связкой на основе никеля.

Показано, что продукты синтеза являются многофазными.

В системе Ti–Zr–C при концентрации Zr < 11% продукт горения двухфазный: (Ti,Zr)C и интерметаллидная связка. При Zr > 11%, наряду со связкой, образуются фазы (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C. Состав интерметаллидных фаз зависит от количества металлической связки в шихте. При 5% связки состав интерметаллида описывается формулой (Ni,Co)(Ti,Zr)₂, а при 20–30% связки – Ti(Ni,Co). После отжига количество (Zr,Ti)C увеличивается за счет распада пересыщенного твердого раствора карбида (Ti,Zr)C. В образцах с содержанием Zr > 22% после термообработки изменяется фазовый состав связки: помимо фазы Ti(Ni,Co) в небольшом количестве выделяется интерметаллид ZrCo₂ размером менее 0,1 мкм.

В системе Ti–Nb–C со связкой фазо- и структурообразование в волне горения также проходят в несколько стадий: образование во фронте горения зерен TiC; в зоне догорания – пересыщенного твердого раствора (Ti,Nb)C и кристаллизация связки. В отличие от сплавов этой системы без связки, выделение избыточного β-раствора (Ti,Nb) наблюдается только при содержании связки 5%. В процессе отжига происходит выделение избыточного Nb из карбидной фазы и его взаимодействие со связкой с образованием наноразмерных фаз NbCo₂, Ni₃NbAl и Ni₂NbAl в материале с 30% связки. В этом сплаве образуется кольцевая структура карбидных зерен с обогащенной Ti центральной частью и Nb – на периферии.

Структура разработанных сплавов представляет собой зерна сложных карбидов (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C в системе Ti–Zr–C, а также (Ti,Nb)C в системе Ti–Nb–C, окруженные интерметаллидной связкой. Введение 30% связки уменьшает размер карбидных зерен в синтезированных материалах до 1 мкм.

Дисперсионно-твердеющие керамические материалы систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C с никелевой связкой рекомендованы к использованию в качестве электродов для электроискрового нанесения жаро- и износостойких покрытий.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ТВЕРДОПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ

З.А. Мансуров

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Исследована принципиальная возможность получения чистого порошка кремния с высокой удельной поверхностью методом СВС. Показана возможность СВС в режиме горения оксидов бора и хрома в ходе алюмо- и магнийтермического восстановления. Исследованы составы и структура продуктов синтеза в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Mg}$, $\text{Al--B}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$. Разработаны катализаторы оксидов металлов (CoO , NiO) на основе стеклоткани, синтезированные методом solution combustion synthesis (SCS) для углекислотной конверсии метана в синтез-газ.

ОБЩИЕ ЗАДАЧИ МИКРОГОРЕНИЯ И ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

С.С. Минаев¹, Ф.В. Сироткин¹, Р.В. Фурсенко¹, А.И. Кирдяшкин¹, К. Марута^{1,2}

¹IC&E Lab, ДВФУ, Владивосток, 690042, Россия

²IFS Tohoku University, Sendai, 980-8577, Japan

e-mail: minaevs@yahoo.com

Процессы фильтрационного горения газов в пористой среде и микро горение (горение газа в микро каналах при повышенных температурах стенок канала) имеют общее сходство, основанное на возможности подогрева горючей смеси твердой фазой, которая передает тепло от продуктов горения в несгоревшую смесь. Это сходство проявляется также и в том, что в некоторых случаях математические формулировки моделей фильтрационного горения газов и горения газов в микро канале с теплопроводящими стенками совпадают. Если пористая среда аппроксимируется системой параллельных теплопроводящих пластин и горение газа происходит в зазорах между ними, то усредненные в поперечном направлении уравнения горения газа и теплообмена со стенками канала совпадают с моделью горения в пористой среде при соответствующем подборе параметров. В общем случае формулировка моделей фильтрационного горения в пористой среде является феноменологической и предполагает существование двух взаимно проникающих сред – твердой и газовой. Несмотря на успехи, достигнутые при описании фильтрационного горения газов в рамках континуальных моделей, существуют принципиальные трудности в описании некоторых явлений, связанных с дискретностью пористой среды. В данной работе приведены примеры явлений, описание которых возможно лишь в рамках дискретных моделей.

Простейшей моделью каркаса пористой среды может быть система параллельных пластин между которыми происходит горение в потоке газа. В случае, когда зазоры между пластинами одинаковы задачу можно свести к рассмотрению процесса горения в одиночном теплоизолированном микроканале с теплопроводящими стенками. В одномерном случае уравнения для микроканала совпадают с уравнениями, описывающими фильтрационное горение в пористой среде, если все размеры каналов одинаковы. В случае, когда размеры каналов различаются, волна горения имеет сложную нестационарную структуру. В работе показано, что характерная толщина нагрева твердой матрицы сильно зависит от дисперсии в размерах канала. Очевидно, что континуальная модель фильтрационного горения, которая эквивалентна модели с одинаковыми каналами, не способна описать реальную тепловую структуру волны, состоящей из отдельных пламен.

Континуальный подход не способен также описать стабилизацию пламени под поверхностью пористой горелки, что не позволяет реалистично оценить радиационный поток для практических расчетов горелок. Стабилизация пламени под поверхностью пористой горелки широко используется в различных

применениях, например, в эффективных радиационных горелках. В работе показано, что волна фильтрационного горения абсолютно неустойчива вблизи границы пористой горелки, в рамках традиционной континуальной модели горения газов в пористых средах. Этот вывод противоречит экспериментальным наблюдениям, которые показывают, что волна горения может быть стабилизирована внутри пористой горелки на некотором расстоянии от поверхности горелки. Можно предположить, что стабилизация пламени связана с реальной структурой пористой среды, поля течения газа и искривлениями пламени вблизи поверхности пористого тела. Описание этих эффектов требуют учета дискретной структуры пористой среды.

Приведенные выше примеры явлений не единственные среди тех, которые не описываются традиционными континуальными моделями. Известно, например, что горение газа в пористой среде иногда сопровождается интенсивными звуковыми эффектами, распадом волны горения на отдельные части и неполным сгоранием топлива. Моделирование этих явлений является чрезвычайно сложной задачей, связанной с описанием пространственной структуры пористого каркаса, поля течения и большого разброса в характерных временах процессов. В то же время, некоторые явления, связанные с дискретной структурой пористой среды, можно успешно описать, используя представление пористой среды как системы микро каналов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор 14.Y26.31.0003).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА С АЛКАНАМИ C₂–C₅

А.В. Никитин^{1,2}, К.Я. Трошин^{1,3}, В.С. Арутюнов^{1,2}, А.А. Борисов^{1,3}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

e-mail: ni_kit_in@rambler.ru

Проблема утилизации попутных нефтяных газов (ПНГ) остается одной из наиболее серьезных экологических и экономических проблем нефтедобывающей промышленности. Значительную часть ПНГ можно было бы использовать в качестве топлива для самих добывающих предприятий и ближайших к ним регионов. Однако примесь тяжелых компонентов C₅+ с низкими октановыми (метановыми) числами делает ПНГ склонным к детонации, не позволяя достигать номинальной мощности двигателей. Кроме того, использование таких смесей приводит к повышенному смоло- и сажеобразованию, т.е. снижает ресурс двигателя. Существующие методы удаления тяжелых компонентов из углеводородных газов требуют сложного оборудования, высоких энергозатрат и не окупаются для энергоустановок малой (менее 10 МВт) мощности [1]. Одним из экономичных и относительно простых с технологической точки зрения методов снижения содержания в ПНГ тяжелых C₅+ компонентов может стать их селективная окислительная конверсия в мягких условиях в более легкие и высокооктановые соединения [2]. Но важнейшим вопросом является предельно допустимое остаточное содержание C₅+ компонентов в газе, подаваемом для питания энергоустановок.

В работе было исследовано влияние добавок алканов C₂ – C₅ на задержки воспламенения метановоздушных смесей. Эксперименты проводились в статическом реакторе [3], а расчет задержек воспламенения проводился по детальной кинетической схеме NUI Galway [4]. Из-за сильного, особенно при низких начальных температурах, и ярко выраженного нелинейного характера влияния примеси тяжелых алканов (рисунок) необходима глубокая, до 0,5%_{об} очистка от них газомоторного топлива.

Также, в работе показано, что добавки тяжелых алканов C₂–C₅ к метану повышают способность метана к самовоспламенению за счет образования в период задержки дополнительного количества активных радикалов.

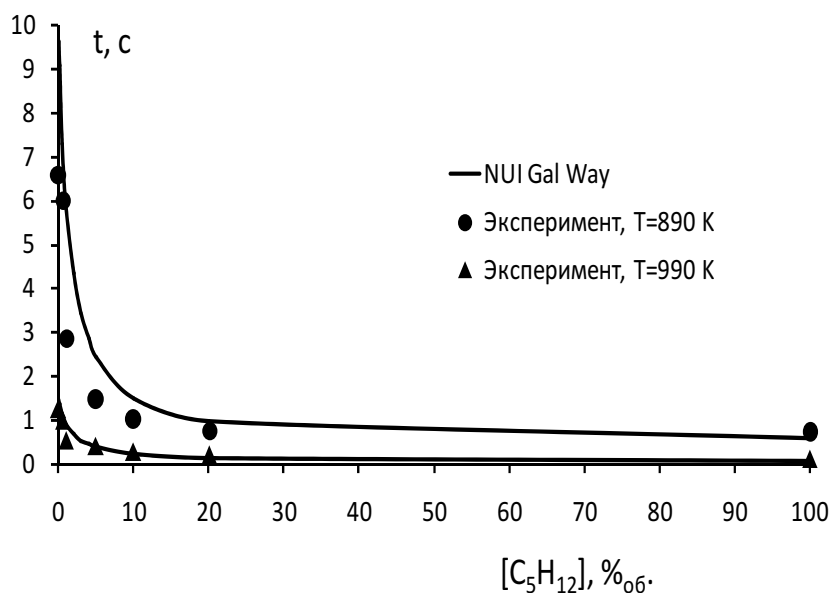


Рисунок. Температурная зависимость времени задержки воспламенения стехиометрической метан-пентан-воздушной смеси от концентрации н-пентана в топливе. (●, ▲) – эксперимент, (—) – расчет по модели Natural Gas II [3], $P_0 = 1$ атм., $\phi = 1$.

Современные детальные кинетические модели горения легких алканов, хорошо описывают экспериментальные данные, по крайней мере, при атмосферном давлении и температурах до 1000 К, и позволяют предсказывать время задержки самовоспламенения топливовоздушных смесей в широком диапазоне начальных концентраций топлива.

- [1] Seeley R. North Dakota gives teeth to flaring reduction plan [электронный ресурс]: OGI Special Projects. Houston. 2014. URL: <http://www.ogi.com/articles/2014/07/north-dakota-gives-teeth-to-flaring-reduction-plan.html>
- [2] Савченко В.И. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа / Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. / *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. № 8, сс. 21–26.
- [3] Borisov A.A. On temperature measurements in the induction period of ignition of homogeneous gas mixtures in a static admittance apparatus / Borisov A.A., Knorre V.G., Kudryashova E.L., Skachkov G.I., Troshin K.Ya., *Chem. Phys. Reports*, 1998. Vol. 17. No. 7, pp. 1323–1331.
- [4] Combustion Chemistry Center at NUI Galway: database mechanism of natural gas combustion. <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas2.html>

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО ТАНТАЛО-ГАФНИЕВОГО КАРБИДА (Ta,Hf)C

Е. И. Пацера¹, В.В. Курбаткина¹, Е.А. Левашов, Н.А Кочетов²

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru

Одним из наиболее тугоплавких материалов является двойной карбид (Ta,Hf)C, имеющий температуру плавления 4215°C. В данной работе рассмотрены вопросы получения однофазного соединения (Ta,Hf)C методом СВС из механически активированных (МА) реакционных смесей тантала, циркония и сажи, рассчитанных на образование двойного карбида состава 80% TaC–20% HfC. Изучено влияние режимов МА на структуру и фазовый состав смесей и полученных из них продуктов. Оценку влияния МА на структуру компонентов проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Анализ изменения тонкой структуры порошков гафния и тантала в процессе МА проводили по уширению рентгеновских линий и размеру ОКР.

Исследования скорости и температуры горения, а также структурообразования продуктов синтеза показали, что в системе Ta–Hf–C механизмом горения определяется размером частиц компонентов смеси и количеством запасенного кислорода. Измеренное по стандартной методике значение T_g составило 2400 К, что значительно ниже адиабатической T_g (3274 К) и может быть связано с интенсивным газовыделением в процессе горения.

При проведении МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат. % растворенного HfC, а содержание HfO₂ менее 1,0%. Продукт, полученный в условиях СВС-компактирования, представляет собой пористый спек с размером карбидного зерна менее 10 мкм. Полученный продукт легко измельчается в шаровой вращающейся мельнице. Через 3 часа средний размер частиц порошка (Ta,Hf)C составил 2–3 мкм. Из субмикронного порошка двойного карбида по технологии горячего прессования и искрового плазменного спекания изготовлены компактные образцы с относительной плотностью до $90,0 \pm 5,0\%$, твердостью 24,0–27,4 ГПа, модулем упругости 423,6–484,4 ГПа и величиной упругого восстановления 44.3–46.1.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВС-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ БОРИДА И СИЛИЦИДА ЦИРКОНИЯ

Ю.С. Погожев¹, И.В. Яцюк¹, А.Ю. Потанин¹, Е.А. Левашов¹,
Н.А. Кочетов², Д.Ю. Ковалев²

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: yspogozhev@mail.ru

Высокотемпературная керамика на основе ZrB_2 относится к классу материалов, которые активно эксплуатируются в условиях сверхвысоких рабочих температур ($>1500^\circ\text{C}$) в агрессивных средах. Керамика такого рода обладает превосходными механическими свойствами [1] и весьма перспективна в современной авиационной и ракетно-космической технике в качестве различных узлов и деталей. Основными методами получения компактной высокотемпературной керамики являются горячее прессование и искровое плазменное спекание (ИПС). Для повышения жаростойкости и прочностных характеристик применяют легирующие добавки различных дисилицидов, например, $ZrSi_2$, $TaSi_2$, $MoSi_2$ [2, 3]. Одним из перспективных путей получения керамики в системе $Zr-B-(Si)$ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4]. Этот метод позволяет использовать в качестве реагентов доступные порошки Zr , Si и B . В процессе горения осуществляется ряд химических реакций с формированием необходимого фазового состава. Для получения компактной керамики используется технология силового СВС-компактирования [4].

Основным механизмом защиты от окисления керамики на основе $ZrB_2/ZrSi_2/Si$ при температурах свыше 1000°C является формирование на поверхности изделий барьерных оксидных слоев боросиликатной окалины $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ [5], способной препятствовать проникновению кислорода вглубь материала.

Целью данной работы является исследование кинетики и механизма горения реакционных смесей в системе $Zr-B-(Si)$, получение по технологии силового СВС-компактирования компактной керамики на основе борида и силицида циркония трех составов, а также исследованию их жаростойкости. Состав 1 рассчитывался в предположении полного химического взаимодействия Zr с B и образованием 80% ZrB_2 , а также 20% свободного Si . Состав 2 рассчитывался в предположении образования ZrB_2 и $ZrSi_2$ в соотношении 1 : 1. Состав 3 – на образование 100% фазы ZrB_2 .

В работе была изучена кинетика процесса горения смесей $Zr-B-Si$. Отмечен единый механизм горения и неизменная стадийность химических превращений в широком интервале температур. Зависимости температуры T_f и скорости горения U_f от начальной температуры T_0 имеют линейный характер. Методом динамической дифрактографии изучена стадийность химических превращений в

волне горения смеси Zr-B-ZrB_2 , а фаза ZrSi_2 появляется с запаздыванием в 0,5 с; спустя 1 с кристаллизуется непрореагировавший Si.

По технологии силового СВС-компактирования получены компактные образцы, характеризующиеся высокой твердостью и низкой остаточной пористостью. В работе был проведен ряд структурных исследований компактных продуктов синтеза до и после испытаний на жаростойкость методами РФА, СЭМ и ЭДС. Основными структурными составляющими продуктов синтеза составов 1 и 2 являются ZrB_2 и ZrSi_2 , в структуре образцов состава 1 также присутствует Si. Продукты синтеза состава 3 представлены ZrB_2 и незначительным количеством борида ZrB_{12} . В результате высокотемпературного окисления СВС-образцов в зависимости от состава на их поверхности формируются оксидные пленки $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, а также сложный оксид ZrSiO_4 , служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления. По кинетическим кривым окисления определены значения скоростей окисления образцов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг (проект № K2-2014-012).

- [1] J.J. Sha, J. Li, S.H. Wang, Y.C. Wang, Z.F. Zhang, J.X. Dai, Toughening effect of short carbon fibers in the $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ ceramic composites, *Materials and Design* 75 (2015) 160–165.
- [2] D. Sciti, L. Silvestroni, G. Saccone, D. Alfano, Effect of different sintering aids on thermo-mechanical properties and oxidation of SiC fibers-reinforce ZrB_2 composites, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 834–842.
- [3] S.Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, Mechanical behavior of two-step hotpressed ZrB_2 -based composites with ZrSi_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 787–794.
- [4] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation, *Ceramics International* 40 (2014) 6541–6552.
- [5] T. Feng, H.J. Li, X.H. Shi, X. Yang, Y.X. Li, X.Y. Yao, Sealing role of B_2O_3 in $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si/B}$ -modified coating for C/C composites, *Corros. Sci.* 60 (2012) 4–9.

ГОРЕНИЕ ПОРОХА Н С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ ПРИ ПЕРЕГРУЗКАХ

В.А. Порязов, А.Ю. Крайнов

Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: poryazov@ftf.tsu.ru

Впервые в отечественной научной литературе, проблематика влияния положительных и отрицательных перегрузок на скорость горения конденсированных высокоэнергетических систем сформулирована в начале 60-х годов XX века. Исследователями было показано, что перегрузка, направленная по нормали к поверхности горения металлизированного твердого топлива, может увеличивать скорость горения. Увеличение скорости горения происходит за счет удерживания горящих конденсированных частиц у поверхности горения либо образования псевдооживленного слоя у поверхности горения [1–3].

В работе представлена математическая модель горения пороха Н с добавлением порошка алюминия в поле массовых сил. В модели учитывается экзотермическая химическая реакция в газовой фазе, конвекция и диффузия реагента, нагрев, зажигание и горение частиц алюминия в потоке газа, движение продуктов сгорания, отставание скорости движения частиц от газа, влияние перегрузки на движение частиц алюминия. Горение частиц алюминия описывается на основе экспериментальных данных [4], а воспламенение частицы алюминия происходит при достижении ею определенной температуры. Линейная скорость горения пороха определяется температурой поверхности конденсированной фазы согласно модели Беляева–Зельдовича [5]. Математическая модель горения пороха Н с добавлением порошка алюминия в поле ускорений строилась на основе моделей [6, 7].

В рамках построенной модели проведено исследования влияния при перегрузках в диапазоне от -50 до 50 g, направленного по нормали к поверхности горения, на величину скорости горения пороха Н с добавлением порошка алюминия радиусом от 1 до 30 мкм в диапазоне давлений 20 – 100 атм. Массовая концентрация алюминия в составе топлива задавалась равной 9% . Результаты расчета скорости горения представлены в виде зависимости безразмерной величины U от величины перегрузки a , где $U = V_k / V_{k,0}$. V_k – скорость горения при заданной величине перегрузки, а $V_{k,0}$ – скорость горения без перегрузки на рисунке 1.

В рамках проведенного исследования показано, что с ростом перегрузки величина скорости горения увеличивается и чем больше размер частиц алюминия, тем выше чувствительность скорости горения к величине перегрузки. Полученные результаты зависимости скорости горения пороха Н с добавлением порошка алюминия в поле ускорений качественно согласуются с зависимостями, описанными в работах [1–3].

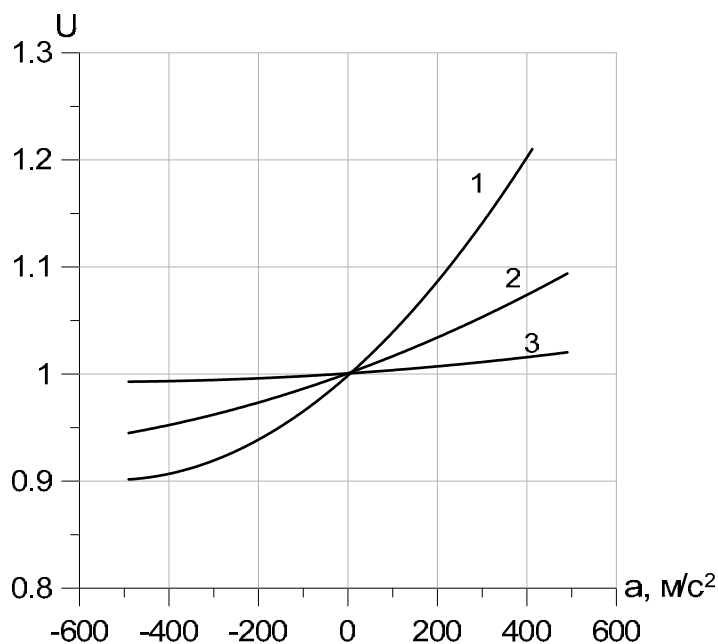


Рис.1 Зависимость скорости горения пороха Н от перегрузки при различных значениях размера частиц алюминия $r_{Al,0}$ $P = 40$ атм .

1 - $r_{Al,0} = 15$ мкм

2 - $r_{Al,0} = 10$ мкм

3 - $r_{Al,0} = 5$ мкм

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-02578А).

- [1] Максимов Э.И, Максимов Ю.М., Мержанов А.Г. Исследование горения конденсированных веществ в поле массовых сил, *Физика горения и взрыва*, 1967, №3, сс. 323–327.
- [2] Марголин Д. А., Крупкин В. Г. Влияние конденсированных добавок на скорость горения в поле ускорения, *Физика горения и взрыва*, 1974, №5, сс. 702–709.
- [3] Марголин А.Д., Крушин В.Г., Хубаев В.Г. и др. Закономерности горения баллистических составов при перегрузках, *Физика горения и взрыва*, 1978, № 6, сс. 29–36.
- [4] Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Коротков А. И. О горении и воспламенении частиц меткодисперсного алюминия, *Физика горения и взрыва*, 1968, № 3, сс. 323–329.
- [5] Булгаков В. К., Липанов А. М. *Теория эрозионного горения твердых ракетных топлив*, Москва: Наука, 2001.
- [6] Poryazov V. A., Krainov A. Yu., Krainov D. A. Simulating the combustion of n powder with added finely divided aluminum, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2015, Vol. 88, № 1, pp. 94–103.
- [7] Порязов В. А. Крайнов А. Ю. Математическое моделирование горения замороженной суспензии нанодисперсного алюминия, *Физика горения и взрыва*, 2016, № 2Ю сс. 60–66.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

А.Ю. Потанин¹, Д.Ю. Ковалев², Е.А. Левашов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: a.potantin@inbox.ru

Наноструктурированная керамика на основе диборида магния MgB_2 , обладающая эффектом сверхпроводимости, является перспективной для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода и неона, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п. [1]. Отсутствие фазовых переходов в данном материале, малый удельный вес, относительно низкая стоимость, простота производства по сравнению с металлооксидной керамикой и прочностные характеристики позволяют использовать его в целом ряде технических решений [2].

Разработка эффективной технологии производства керамики на основе MgB_2 является актуальной задачей [3]. Одной из таких технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую чистоту конечных продуктов.

Методом времязрешающей дифракции исследована динамика фазообразования диборида магния при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме теплового взрыва. Показано, что фаза MgB_2 появляется без образования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику образования MgB_2 , является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева шихтовой смеси 150–200 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего реакция $Mg + 2B = MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO на уровне 5%. Температура теплового взрыва составляет 1100°C. При скорости нагрева 30–50 град/мин на поверхности магния вырастает сравнительно толстая оксидная пленка, которая тормозит растекание расплава и сдвигает на 8–9 сек начало реакции образования MgB_2 . Продукты синтеза содержат MgB_2 и до 15% MgO . Температура теплового взрыва составляет 1020°C.

Механоактивационная обработка смеси изменяет кинетику процесса образования MgB_2 , значительно увеличивает временной интервал одновременного существования Mg и MgB_2 и снижает температуру начала реакции.

Легирование такими металлами, как Cu, Zn и Ag приводит к образованию промежуточных интерметаллидов на основе Mg, что в свою очередь препятствует синтезу и формированию MgB_2 , и приводит к образованию MgB_4 . При введении добавки Al удалось получить однофазный твердый раствор на основе диборида магния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70013 «мол_а_мос».

- [1] A.L. Ivanovskii, Band structure and properties of superconducting MgB_2 and related compounds, *Phys. Solid State*, 2003. vol. 45, no. 10, pp. 1829–1859.
- [2] A.I. Golovashkin, High-temperature superconducting ceramics, *Sov. Phys. Usp.*, 1987. vol. 30, no. 8, pp. 659–670.
- [3] Zlotnikov, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005. vol. 25, no. 15, pp. 3517–3522.

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ НАСЫПНОГО СЛОЯ С УЧЕТОМ ВЫГОРАНИЯ И ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ. КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ И МОДЕЛЬ ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.С. Рабинович, А.И. Малиновский

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова, Национальная академия наук
Беларуси, Минск, Беларусь

e-mail: orabi@hmti.ac.by

Одной из особенностей фильтрационного горения (ФГ) являются сверхадиабатические режимы горения, в которых за счет рекуперации тепла достигаются температуры, превышающие адиабатическую температуру горения данной твердо-газовой смеси. Осуществление процессов горения в сверхадиабатических режимах позволяет использовать низкокалорийные смеси и является основой перспективной энергосберегающей технологии. Промышленные реакторы для фильтрационного сжигания или газификации твердого топлива работают в непрерывном режиме с постоянным движением пористого слоя и изменением его структуры, связанными с выгоранием топлива, загрузкой свежих порций твердого топлива и выгрузкой твердых продуктов сгорания. Теоретическое моделирование таких процессов до настоящего времени не проводилось, не смотря на его актуальность.

В работе предлагаются две численные модели фильтрационного горения твердого топлива в условиях движения пористого слоя и постоянного изменения его локальной структуры – континуальная и дискретная. В рассматриваемых моделях твердые частицы могут быть инертными или же могут содержать определенную долю горючего вещества. Соотношение концентраций инертных и горючих частиц, а также доля сгораемого вещества в горючих частицах являются практически важными параметрами задачи.

Специфической чертой фильтрационного горения, отраженной в обеих моделях, является сильная зависимость фильтрационной проницаемости пористой среды от температуры, пористости и размера частиц ($\chi \sim \varepsilon^{5.5} d_{eq}^2 (T + C_A)/T^{2.5}$), что может приводить к различным типам неустойчивости фильтрационного горения твердого топлива [1].

Другой существенный эффект, включенный в разработанные модели и влияющий, в первую очередь, на массообмен при ФГ – анизотропный дисперсионный массоперенос – интенсивный конвективный перенос газообразного реагента, связанный со сложной (струйной и вихревой) структурой течения газа в пористой среде.

Изменение структуры слоя частиц и его усадка представлены в континуальной и дискретной моделях различным образом. Для континуального описания предложены два варианта влияния выгорания топлива на структуру слоя. Первый из них описывает изменение пористости с увеличением степени

конверсии топлива, второй – просыпание вышележащих частиц топлива в области с выгоревшим твердым топливом. В дискретном методе структура слоя описывается на масштабе отдельных твердых частиц, и её изменение является естественным результатом их сгорания и движения.

Другой отличительной чертой дискретной модели является детальное описание кондуктивного и радиационного теплообмена между отдельными частицами слоя. Радиационный теплообмен дает главный вклад в теплоперенос в слое крупных частиц в высокотемпературной зоне волны горения. Дискретная модель позволяет провести анализ влияния флуктуаций локальной плотности слоя и концентрации топлива на характеристики ФГ. Роль неоднородностей становится особенно существенной для засыпок крупных частиц (>3 мм), а также при низких концентрациях твердого топлива. Расчеты показывают, что дисперсия температуры частиц вблизи фронта горения может достигать 500 К.

В результате численного моделирования установлены закономерности формирования стационарного наклонного фронта горения, возникающего в результате развития неустойчивости «нормального» плоского фронта. Определено влияние физических и структурных параметров системы на важнейшие характеристики процесса – производительность и конверсию твердого топлива.

В рамках континуальной модели найдены границы устойчивости инверсных волн фильтрационного горения твердых топлив с учетом дисперсионного массопереноса. Показано, что дисперсионный эффект существенно изменяет структуру волны горения путем перераспределения концентрации окислителя в зоне реакции. В результате критическое значение безразмерного удельного расхода газа, при котором происходит переход к неполной конверсии топлива, уменьшается более чем в два раза. В диапазоне малых безразмерных удельных расходов газа (<1.0) область устойчивости плоского фронта значительно расширяется

Расчеты с использованием обеих моделей показали, что усадка слоя, вызванная выгоранием топлива, способствует стабилизации фронта горения и уменьшению угла его наклона. Этот стабилизирующий эффект проявляется только при условиях, что скорость газа меньше минимальной скорости псевдоожигения слоя при температуре фронта горения, и что волна горения находится далеко от верхней границы слоя.

При работе реактора ФГ в непрерывном режиме с периодической дозагрузкой на верхней границе слоя имеет место охлаждение верхней части слоя, которое зависит от расхода топлива и составляет около 200 К.

Разработанные модели ФГ с учетом выгорания и усадки топлива и проведенные с их помощью расчеты позволяют более детально описать работу реальных энергетических установок и газификаторов.

O.S. Rabinovich, A.I. Malinouski, V.M. Kislov, E.A. Salgansky. Effect of thermo-hydrodynamic instability on structure and characteristics of filtration combustion wave of solid fuel. *Combust. Theory and Modeling*, 2016, vol. 20, pp. 877–893.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МНОГОСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА, ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ БРОНИРОВАНИЯ АВТОТЕХНИКИ

А.Е. Розен¹, А.О. Кривенков¹, Д.Б. Крюков¹, С.Н. Чугунов¹,
О.Л. Первухина², М.С. Гуськов¹

¹ Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: opervukhina@mail.ru

Условия эксплуатации современной бронированной техники гражданского и коммерческого назначения обуславливают жесткие требования к бронематериалам, которые должны обеспечивать защиту от стрелкового оружия и взрывчатых веществ и соответствуют основным российским Р 50744-95 (3, 5, 5а, 6а) и европейским классам пулестойкости STANAG 4569 (B6,B7). Немаловажное значение, также, имеет конструктивная прочность самой конструкции при ее минимальной массе и габаритах, надежность и длительный ресурс в условиях воздействия значительных переменных силовых нагрузок, чередования повышенных и пониженных температур.

Наиболее полно этим требованиям отвечают композиционные металлические материалы с металлической матрицей, армированной металлическими и неметаллическими волокнами. Основным недостатком существующих методов производства металлических композиционных материалов (МКМ) является низкая технологичность при формировании изделий и анизотропность механических свойств при армировании высокопрочными волокнами.

В представленном исследовании разработан новый способ изготовления изотропных по механическим свойствам МКМ на основе титана и алюминия сваркой взрывом, с последующей формовкой изделия и тепловым воздействием. В основу разработки новых МКМ положен принцип армирования промежуточным упрочняющим слоем с коническими разнонаправленными перфорациями. Синтез интерметаллического слоя заданного состава и толщины на границах соединения матрицы и упрочняющего элемента, на уровне межатомного взаимодействия, осуществляется за счёт теплового воздействия на заключительной операции изготовления детали или конструкции.

При получении МКМ сваркой взрывом в качестве базовой схемы армирования использовалась разработанная нами схема с промежуточным упрочняющим слоем с коническими разнонаправленными перфорациями. Разработанные режимы сварки взрывом позволяют исключить возможность образования непроваров, краевых дефектов и разрушения упрочняющих элементов.

Макроструктура МКМ, полученного сваркой взрывом по разработанной схеме армирования, приведена на рисунке 1.

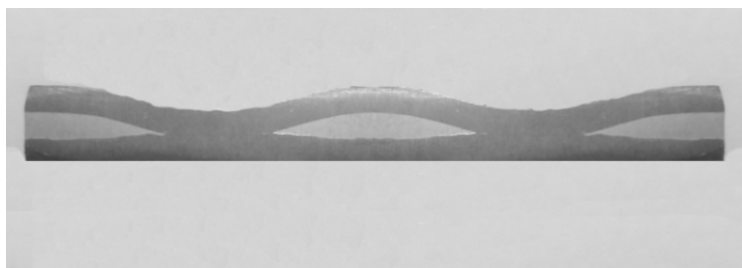
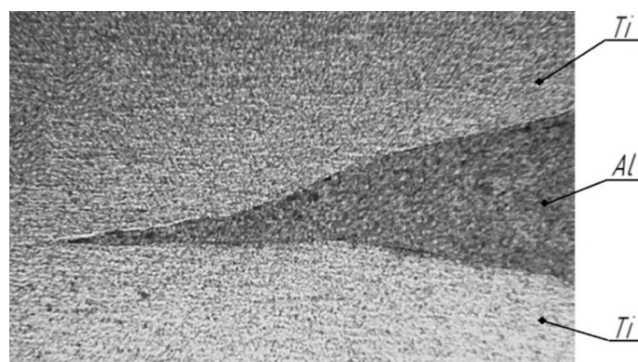


Рис. 1. Внешний вид МКМ

При исследовании микроструктуры зоны соединения МКМ, полученного сваркой взрывом по разработанной схеме армирования, интерметаллических включений, микротрещин, дефектов сплошности не выявлено (рис. 2).



×100

Рис. 2. Микроструктура образца с коническими двухсторонними перфорациями

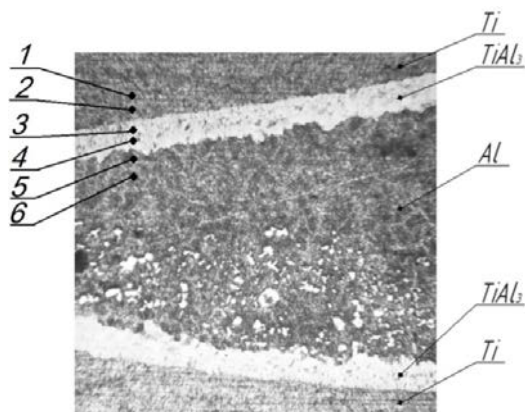
После сварки взрывом композиты сохраняют свои технологические свойства, что позволяет проводить дальнейшие операции по формообразованию из них деталей и конструкций требуемой геометрической формы.

Следующим этапом формирования свойств МКМ является синтез интерметаллического слоя заданной толщины на границе соединения матрицы и упрочняющего элемента за счёт теплового воздействия, режимы которого выбираются с учетом требования по фазовому составу и объемному содержанию упрочняющих элементов. Интенсивность процесса синтеза зависит от температуры теплового воздействия, толщина образующихся интерметаллических прослоек от времени выдержки, а их состав от направления процессов диффузии.

Испытания на одноосное растяжение МКМ после теплового воздействия и формирования в нем интерметаллических прослоек показали, что прочность МКМ растет с увеличением толщины интерметаллической прослойки.

Анализ прочностных характеристик МКМ состава $Ti + TiAl_3 + AMg5M + TiAl_3 + Ti$ показал, что сопротивление на разрыв данных образцов составило

620–630 МПа. Качественный анализ интерметаллических прослоек МКМ показал, что их состав соответствует интерметаллиду $TiAl_3$. Схема точек замеров химического состава интерметаллических прослоек показана на рисунке 3.



×100

Рис. 3. Микроструктура МКМ после синтеза интерметаллических прослоек.
1 - 6 точки замеров химического состава.

Комплекс экспериментальных исследований позволил создать новый изотропный МКМ с матрицей из титана, упрочняющими перфорированными элементами из алюминиевого сплава и высокопрочным интерметаллическими прослойками на границе их соединения, предел прочности которого 1,8 раза превышает прочность матрицы.

Разработанный принцип синтеза интерметаллического слоя заданного состава и толщины на границах прочного соединения матрицы и упрочняющего элемента за счёт теплового воздействия на конечной операции изготовления детали или конструкции может быть успешно применён при создании многослойных легких броней для автомобильной техники гражданского и коммерческого назначения. Наличие уникального способа армирования, позволяет повысить живучесть бронированной техники в несколько раз, по сравнению с аналогами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 14-19-00251).

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЕСЯ ТЕПЛОВЫЕ ВОЛНЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

А.С. Рогачев¹, С.Г. Вадченко¹, А.А. Аронин², А.С. Мукасян³

¹ИСМАН, Черноголовка, Россия

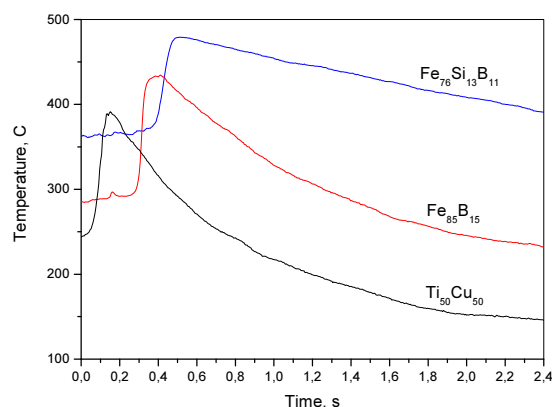
²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

³University of Notre Dame, USA

e-mail: rogachev@ism.ac.ru

Самораспространяющиеся волны кристаллизации, открытые более 150 лет назад в электролитическом осажденном слое сурьмы [1], и много позже – в тонких пленках сурьмы, осажденных в вакууме, получили название взрывной кристаллизации [2]. В настоящее время значительное внимание привлекают полупроводниковые тонкие пленки (кремний, германий), полученные вакуумным осаждением [3–5]. Наиболее новым направлением исследований в данной области является, по-видимому, изучение аморфных фаз и их кристаллизации в наногетерогенных и интерметаллических системах. Метастабильные аморфные фазы были обнаружены в реакционных напыленных многослойных нанопленках [6, 7] и в порошковых смесях после интенсивной обработки в планетарных мельницах [8]. Вероятно, экзотермическая кристаллизация этих фаз отвечает за инициирование гетерогенной реакции при аномально низких температурах (100–200°C), когда твердофазная диффузия незначительна.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты, показывающие существование самораспространяющихся волн кристаллизации в еще одном важном классе метастабильных аморфных материалов – металлических стеклах, полученных закалкой расплавов на быстро вращающихся дисках (спиннингом). С помощью высокоскоростной (200 кадров/с) тепловизионной съемки и видеосъемки (2000 кадров/с) определены скорости распространения волн в системах Ti–Cu, Fe–B, Fe–Si–B. Исследованы кинетические характеристики, такие как энергия активации (методом DSC), микроструктура образцов в аморфном и кристаллическом состоянии.



На рисунке представлены примеры температурных профилей самораспространяющихся волн кристаллизации, полученных с помощью

тепловизорной камеры. Они показывают, что перепад температуры в волне составляет 150–200°C, поэтому наблюдать распространение волны лучше в инфракрасном диапазоне. В видимом отраженном свете волна также видна благодаря изменению отражающей способности поверхности металлической ленты при переходе из аморфного в кристаллическое состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 16-13-10431).

1. Gore G., On a peculiar phenomenon in the electro-deposition of antimony. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1855, vol. 9, pp. 73–74.
2. Шкловский В.А., Кузьменко В.М., Взрывная кристаллизация аморфных веществ, *Успехи Физических Наук*, 1989, т. 157, №2, сс. 311–338.
3. Schropp R.E.I., Carius R., Beaucarne G. Amorphous silicon, microcrystalline silicon, and thin-film polycrystalline silicon solar cells, *MRS Bulletin*, 2007, v. 32, no. 3, pp. 219–224.
4. Ohdaira K., Fujiwara T., Endo Y., Nishizaki S., Matsumura H. Explosive crystallization of amorphous silicon films by flash lamp annealing, *Journal of Applied Physics*, 2009, v.106, no. 4, 044907.
5. Ohdaira K., The control of the film stress of Cat-CVD a-Si films and its impact on explosive crystallization induced by flash lamp annealing, *Thin Solid Films*, 2015, v. 575, pp. 21–24.
6. Weihs T.P., Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils, in *Metallic Films for Electronic, Magnetic, Optical and Thermal Applications: Structure, Processing and Properties*, K. Barmak, K. R. Coffey, Eds., Woodhead Publishing, Swaston, UK, 2014, Ch. 6, pp. 160–243.
7. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N.V. Sachkova, A.S. Mukasyan, Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils, *Acta Mater.*, 2014, v. 66, pp. 86–96.
8. A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Nepapushev, A.S. Mukasyan, Influence of high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 577, pp. 600–605.

КВАНТОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

М.Б. Сайханов

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова, Грозный,
Россия

e-mail: saikhanov_musa@mail.ru

В работе [1] было показано, что энергетический спектр неравновесной системы, вследствие избирательного взаимодействия её частиц и установления локально равновесных состояний, имеет неоднородный, а именно: дискретно – непрерывный (слоистый) характер. Дискретность имеет место на глобальном уровне всей системы, а непрерывность – на локальном уровне подсистем. Например, энергетический спектр двухтемпературной плазмы и некоторых других неизотермических систем имеет указанную структуру притом, что пространственного расслоения квазиравновесных подсистем не происходит. Неоднородность энергетического спектра в данном случае обусловлена неоднородностью соответствующего интенсивного термодинамического параметра – температуры. Однако в других случаях расслоение энергетического спектра неравновесной системы может приводить одновременно и к её пространственному расслоению. Одним из таких случаев является расслоение энергетического спектра неравновесного поверхностного слоя и собственно его структуры на квазиравновесные подслои [2]. Это обусловлено неоднородностью химического потенциала неравновесного поверхностного слоя в направлении нормали к поверхности раздела и образованием локально равновесных зон (подслоев) в тангенциальном направлении.

Квантование неравновесного поверхностного слоя означает необходимость учета при его моделировании не только термодинамического аспекта, но также и кинетического, имеющего место внутри поверхностного слоя на уровне взаимодействия между подслоями. Конкретно речь идет о кинетике переноса энергии и частиц между подслоями поверхностного слоя, в котором имеют место процессы адсорбции или хемосорбции и, связанные с ними, структурные перестройки [3].

В работе [4] было показано, что химическое сродство на микроскопическом уровне описания связано с плотностью энергетических уровней D . Причем химическое равновесие достигается при минимальном значении параметра D , имеющего смысл среднего расстояния между энергетическими уровнями [5]:

$$D = D_{\min} = \text{const.} \quad (1)$$

Параметр плотности D может быть использован и в случае, когда рассматривается адсорбционный процесс в поверхностном слое, для которого существует понятие *сродства адсорбции* [2]. Вблизи равновесного состояния термодинамические параметры сродства адсорбции k -го компонента A_k^α, A_k^β определяются квантово-статистическими параметрами плотности D_k^α, D_k^β энергетических уровней неоднородных зон межфазной поверхности со стороны α

и β фаз. Кроме того, можно показать, что они являются функциями Ляпунова, т.е.

$$\Lambda_D = D_k^\alpha, D_k^\beta$$

Осуществляется кинетическое моделирование поверхности вдали от равновесия. Управляющим уравнением в этом случае является вариационное уравнение соответствующее минимуму избыточного производства энтропии [1, 3]:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (\partial_{X^s \dot{X}^s} P^s / \partial t) dt = 0. \quad (2)$$

Здесь функционал полного производства энтропии поверхностного слоя

$$P^s = P^s(X_1^{s1}, \dots, X_n^{sm}, \dot{X}_1^{s1}, \dots, \dot{X}_n^{sm}), \quad (3)$$

где X_i^{sj} – локальные обобщенные силы, представляющие собой градиенты интенсивных параметров подслоев (например, обратной температуры β^{sj} , давления p^{sj} и химического потенциала μ^{sj}); m, n – соответственно число подслоев и необратимых процессов в них; параметры t_1, t_2 соответствуют временным границам нестационарного процесса. Временное изменение полного производства энтропии (3) осуществляется через временные изменения локальных термодинамических сил $X^s = \{X_1^{s1}, \dots, X_n^{sm}\}$ и скоростей их изменения $\dot{X}^s = \{\dot{X}_1^{s1}, \dots, \dot{X}_n^{sm}\}$. Это отмечено нижними индексами в подинтегральной временной производной уравнения (2).

- [1] Сайханов М.Б. Моделирование необратимых процессов в неизотермических системах, *TBT*, 2006. Т. 44. №6. с. 877.
- [2] Defay R., Prigogine I., Bellemans A. *Surface Tension and Adsorption*. London: Longmans, 1966, 432 p.
- [3] Saikhanov M.B. Kinetic Modeling of a Non-equilibrium Non-stationary Surface. *XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2011)*, Samara, 2011, pp. 87–88.
- [4] Saikhanov M.B. Chemical Affinity and Density of Energy Levels, *J. Mod. Phys.* 2015. V. 6, pp. 1452–1455. <http://www.scirp.org/journal/jmp>
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. М.: Наука. 1976. Т.5. Ч. 1. С. 42.

ГАЗИФИКАЦИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА В ФИЛЬТРАЦИОННОМ РЕЖИМЕ

Е.А. Салганский, Д.Н. Подлесный, М.В. Салганская, А.Ю. Зайченко

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: sea@icp.ac.ru

Газификаторы плотного слоя, работающие в режиме фильтрационного горения со сверхadiaбатическими разогревами позволяют перерабатывать высокочольные и высоковлажные виды топлива с высокой экологической чистотой и высоким КПД процесса. Однако, к недостаткам газификаторов такого типа следует отнести их относительно низкую удельную производительность. Существует несколько способов увеличения производительности. Один из способов – увеличение расхода окислителя, но этот способ имеет ограничение, связанное с нарушением плотного слоя шихты при больших расходах окислителя (образование псевдооживленного слоя). Другой способ – увеличение поверхности реагирования топлива за счет уменьшения размера его частиц.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию фильтрационного горения высокодисперсного угольного топлива (на примере каменного бурого и древесного березового углей) в реакторе-газификаторе плотного слоя при подаче топлива вместе с газообразным окислителем.

Лабораторные исследования проводились в вертикальном шахтном реакторе непрерывного действия, диаметром 66 мм и длиной 475 мм. Объем реактора был заполнен инертным материалом. В качестве инертного материала использовались фарфоровые кольца Рашига с характерным размером 5×10 мм, в качестве топлива – древесный березовый активированный уголь марки БАУ-А и каменный уголь марки К. Исходное топливо измельчалось до фракции менее 160 мкм.

Инициирование процесса горения осуществлялось путем первоначальной загрузки в реактор запальной смеси, разогретой до 800°C . Объем реактора выше запальной смеси заполнялся инертным материалом, создающим плотный слой, после чего производилась подача газообразного окислителя для прогрева инертной засыпки иницирующим составом. Далее, в разогретый объем реактора подавалась пылевоздушная смесь. Транспортировка пылевидного топлива в объем реактора осуществлялась пневматическим способом с механической его подачей непосредственно в поток воздуха. Такая методика подачи топлива позволяет производить регулировку его расхода двумя способами: частотой вращения шнекового питателя и расходом газообразного окислителя.

Для проверки надежности методики подачи пылевидного топлива в ряде случаев проводились повторные эксперименты, отклонение значений расходных характеристик от среднего не превышало 7%.

В работе было проведено экспериментальное исследование воздушной и паровоздушной газификации высокодисперсного топлива – древесного березового угля и каменного угля. Проведенный анализ образцов древесного угля

показал следующий усредненный элементный состав (% масс.): С – 93; Н – 6; зольность – 1%, влажность – 9%. Низшая теплота сгорания угля – 29 МДж/кг. Температура плавления золы – не менее 1200°C. Проведенный анализ образцов каменного угля показал следующий усредненный элементный состав (% масс.): С – 57.2; Н – 2.8; N – 1.6; S – 0.4; зольность – 34%, влажность – 4%. Низшая теплота сгорания угля – 22 МДж/кг. Выход летучих – 20–25%. Температура плавления золы – не менее 1200°C. Эксперименты проводились на измельченном угле фракций 100–160, 63–100 и менее 63 мкм. Средний расход пылевидного топлива в экспериментах варьировался от 0.2 до 0.5 г/с и подбирался таким образом, чтобы по стехиометрии его окисление происходило с преимущественным образованием СО. Расход воздуха варьировали в диапазоне от 800 до 1600 м³/(м²·час). При паровоздушной газификации угля мольное отношение пар/кислород в газообразном окислителе варьировали от 0 до 3.

Для измерения температуры использовались хромель-алюмелиновые термопары. Термопары располагались на расстоянии 65 мм друг от друга, показания термопар через АЦП выводились на компьютер в реальном времени, что позволяло контролировать положение фронта горения в одном положении путем выгрузки инерта. Состав газообразных продуктов анализировали с помощью хроматографа GC-CRYSTAL 5000.

В результате работы предложена и отработана новая методика газификации высокодисперсного твердого топлива в потоке газообразного окислителя при фильтрации смеси через инертную засыпку. Показана принципиальная возможность газификации пылевидного угольного топлива в реакторе плотного слоя с получением газообразных продуктов калорийностью до 4 МДж/м³.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-50228).

ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Н.Г. Самойленко¹, В.А. Бостанджиян¹, Л.В. Кустова¹, Ю.Н. Финаева¹,
Б.Л. Корсунский^{1,2}, А.В. Ильичев³

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт пожарной обороны, МЧС России, Балашиха, Россия

email: kors36@mail.ru

Полупериодический реактор представляет собой систему, в которой один реагент находится изначально, а второй постепенно в нее вводится. В таких реакторах химические реакции протекают в две макроскопические стадии. На первой стадии реакция протекает по мере ввода реагента в систему, а на второй стадии – после завершения ввода.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию тепловых режимов полупериодических реакторов, в которых протекают экзотермические реакции в гомогенных или гетерогенных условиях. При этом специальное внимание уделено условиям возникновения теплового взрыва.

Анализ тепловых режимов полупериодического реактора, в котором протекающая бимолекулярная экзотермическая реакция гомогенна, показал, что, в зависимости от параметров процесса, критические условия воспламенения могут возникать как на первой, так и на второй макроскопической стадии. На рис. 1 показана зависимость максимального разогрева реакционной системы от начальной температуры.

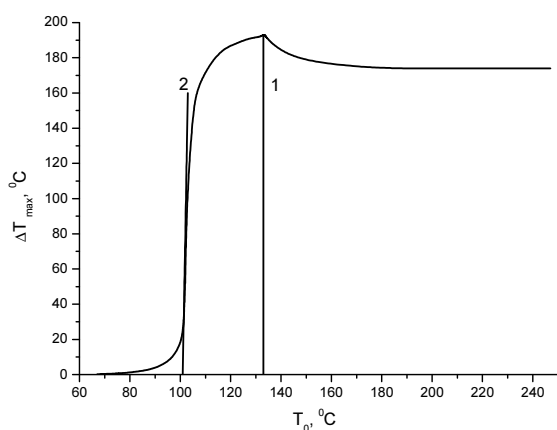


Рис. 1. Зависимость максимального разогрева от начальной температуры

Вертикальная линия 1 разделяет вышеупомянутые макроскопические стадии: правая часть рисунка соответствует ситуации до завершения подачи вводимого реагента, а левая – ситуации после завершения подачи. Вертикальная линия 2 показывает критическое условие воспламенения. Эта линия разделяет

низкотемпературный (безопасный) и высокотемпературный (опасный) режимы процесса. Дальнейший анализ показал, что в широком диапазоне скоростей подачи реагента критическое условие воспламенения не зависит от этих скоростей.

На рис. 2 показано, как над пределом воспламенения при разных начальных температурах меняются во времени концентрации реагентов и температура (A – реагент, изначально находящийся в реакторе, B – вводимый реагент).

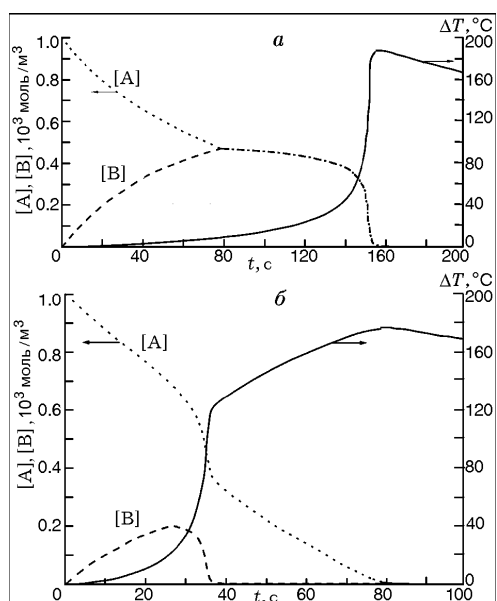


Рис. 2. Временные зависимости концентраций реагентов и температуры выше предела воспламенения. $T_0 = 122^\circ\text{C}$ (а), 150°C (б).

Аналогичным образом решались задачи о тепловых режимах полупериодических реакторов с гетерогенными системами жидкость – жидкость и жидкость – твердое. В этих случаях подаваемый реагент диспергируется в исходном жидком реагенте в виде капель или твердых частиц. Анализируемые модели включали массоперенос вещества из дисперсной фазы в непрерывную среду. В результате для самых различных типов распределений частиц дисперсий по размерам изучены тепловые режимы реакторов, найдены критические условия теплового воспламенения, установлены зависимости поведения реакторов от важнейших параметров процесса. В качестве примера на рис. 3 показано, что в случае гетерогенной системы жидкость – жидкость динамическое поведение реактора очень сильно зависит от начальной температуры (показанные на рисунке числа соответствуют безразмерному параметру, характеризующему величину межфазной поверхности). Из рисунка видно, что, в зависимости от начальной температуры, в реакторе возможны как низкотемпературные (безопасные), так и высокотемпературные (опасные) режимы.

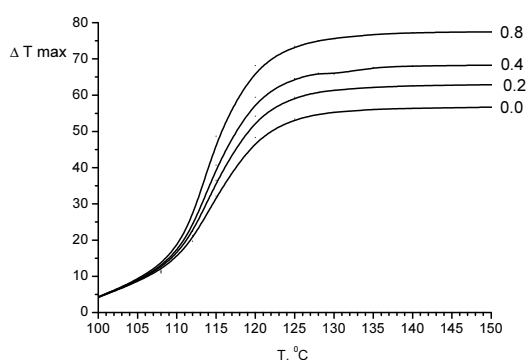


Рис. 3. Зависимость максимального разогрева от начальной температуры

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПАССИВАЦИИ ПИРОФОРНЫХ ПОРОШКОВ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Б.С. Сеплярский, Т.П. Ивлева, М.И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: sepl@ism.ac.ru

Полученные химическими методами нанопорошки металлов являются пирофорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Однако до сих пор не разработаны теоретические модели, объясняющие воспламенение при комнатной температуре порошков с высокой дисперсностью. В данной работе сформулирована модель процесса воспламенения и пассивации, пирофорных порошков и проведен ее анализ аналитическими и численными методами. Рассматривается следующая модель процесса. Плоский слой засыпки из наночастиц способных к экзотермическому взаимодействию с окислителем, содержащемуся в окружающем засыпку газе, и имеющий начальную температуру T_0 находится в контакте с окружающей средой, тоже имеющей температуру T_0 . Предполагается, что химическое превращение пористого вещества с окислителем происходит за счет диффузионного подвода окислителя из внешней среды (левый торец образца), а продукты взаимодействия конденсированные. Кроме того, считается, что температуры пористого вещества и газа в порах равны (однотемпературная модель). Считается, что отвод тепла в окружающую среду может происходить только через правый торец и описывается законом Ньютона. Предполагается, что при достижении некоторой степени превращения пористого вещества η_{lc} на поверхности частиц образуется защитный слой, который препятствует дальнейшему окислению частиц. В общепринятых для теории горения безразмерных переменных математическая модель, описывающая такой процесс, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\theta, \eta), & \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= Le \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \gamma f(\theta, \eta), \\ \frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} &= \nu \gamma f(\theta, \eta), \\ f(\theta, \eta) &= \begin{cases} (1 - \eta) \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} & \text{при } \eta < 1 \text{ и } \eta_1 < \eta_{lk} \\ 0 & \text{при } \eta = 1 \text{ или } \eta_1 = \eta_{lk} \end{cases}, \end{aligned}$$

Начальные и граничные условия: $\tau = 0$: $\theta = 0$, $\eta = \eta_{in}$, $\eta_1 = 0$.

$$\tau > 0: \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \eta = 0, \quad \xi = L_\xi: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = Bi(\theta_0 - \theta), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0$$

Прежде всего, следует отметить, что лучшие условия для роста температуры в засыпке созданы в области, прилегающей к левому торцу образца $\xi = 0$. т.к. окислителя, исходно находящегося в порах образца, недостаточно для воспламенения засыпки. Численные расчеты показали, что для исключения воспламенения образца при контакте с газом, содержащем окислитель, величина параметра γ должна быть больше 10. Это значит, что в газе концентрация окислителя тоже должна быть мала. Однако при малой концентрации окислителя, процесс пассивации лимитируется скоростью подвода окислителя вглубь образца диффузией и занимает много времени. Для диффузионной стадии пассивации авторами были получены аналитические формулы для расчета скорости фронта пассивации и полного времени пассивации, которое возрастает пропорционально квадрату толщины засыпки L_ξ . Для уменьшения времени пассивации рассматривался вариант с увеличением концентрации окислителя в газовой фазе в некоторый момент времени. Анализ такого варианта проведения процесса показал, что значительное повышение концентрации окислителя приводит к существенному росту температуры в образце, что недопустимо. Авторами было получено аналитическое выражение для определения максимальной температуры в образце $\theta_{\max}$ после смены концентрации окислителя. Оказалось, что в рамках модели полубесконечного тела (отсутствуют потери тепла в правый торец $\xi = L_\xi$) значение $\theta_{\max}$ не зависит от момента переключения. Поэтому реализация нужного теплового режима пассивации с переключением возможна только в условиях отвода тепла в правый торец образца. Были получены аналитические выражения, позволяющие рассчитывать минимальное время переключения τ_{sw} , при заданном уровне повышения температуры в зависимости от значений определяющих параметров.

$$\tau_{sw} = \frac{\xi_{sw}^2 \eta_{1,k}}{2Lev}, \text{ где } \xi_{sw} = \frac{L}{1 + \frac{\gamma_1 v_1}{Lev_1}}$$

Численные расчеты подтвердили применимость этих формул для определения момента переключения. Было показано, что такой вариант проведения процесса пассивации позволяет уменьшить время полной пассивации образца в несколько раз, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект 16-13-00013).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ИНЕРТНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСЯХ Ti + C

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: sepl@ism.ac.ru

Грануляция исходных порошковых смесей, применяемых для синтеза различных соединений в режиме горения (автоволновой синтез, СВС) показала себя как эффективный прием, позволяющий влиять как на скорость горения и последовательность реакций, протекающих в смеси, так и на фазовый и химический состав продуктов горения. Данная работа посвящена установлению закономерностей горения гранулированных и порошковых смесей Ti + C насыпной плотности вблизи пределов распространения пламени и зависимости пределов горения от структуры и способа приготовления исходной смеси. Необходимо отметить, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, возможно два варианта разбавления. В одном случае разбавитель добавляется в исходную порошковую смесь, и изготавливаются гранулы одинакового состава. В другом случае, приготавливаются гранулы двух типов: одни из неразбавленной исходной смеси, а другие из разбавителя. Смешение этих двух типов гранул позволяет получить разбавленную смесь нужного состава. На основе сравнения закономерностей горения шихт, приготовленных различными способами, предполагалось выявить роль перколяционных эффектов при горении гранулированных систем, а также их влияние на пределы распространения пламени и состав продуктов горения, что имеет большое значение для решения вопросов пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями.

В качестве инертного разбавителя был выбран оксид алюминия Al_2O_3 – в виде порошка (размер частиц порядка 50 мкм) и крупных частиц (размер частиц порядка 1 мм). Отметим, что средний размер гранул был равен 1,2 мм. Выбор данного вещества для разбавления обусловлен, во-первых, тем, что оно в данном случае не принимает участия в химической реакции, а также обладает высокой температурой плавления (2317 K), которая значительно выше температуры плавления титана (1933 K).

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1, 2. По оси абсцисс – массовая доля разбавителя от общей массы смеси, по оси ординат – скорости горения (мм/с).

Как видно из данных рис. 1 скорости горения порошковой и гранулированной смеси Ti+C без разбавителя различаются почти в три раза. С увеличением доли разбавителя эта разность уменьшается, а пределы горения по разбавлению порошком Al_2O_3 довольно близки (0.3 для порошковой смеси и 0.4 для гранулированной смеси).

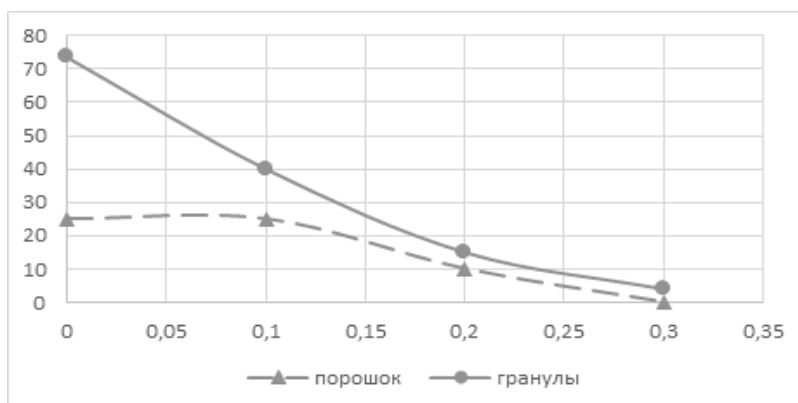


Рисунок 1. Скорости горения (мм/с) порошковых и гранулированных смесей Ti + C при разбавлении порошком Al_2O_3

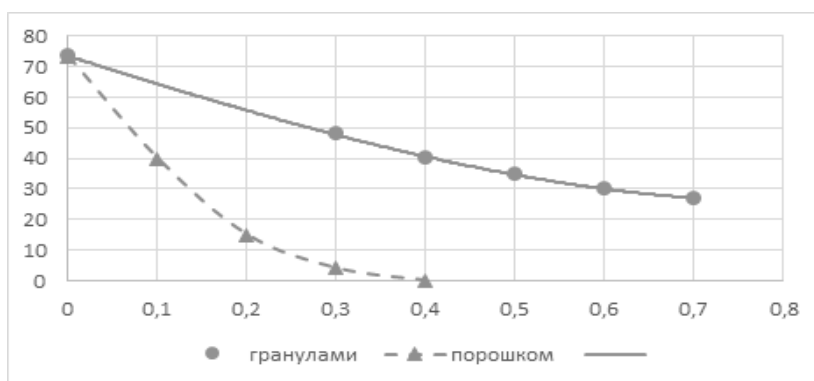


Рисунок 2. Скорости горения (мм/с) гранулированных смесей при разбавления порошком Al_2O_3 и крупными частицами Al_2O_3

Влияние крупного разбавителя на скорость и пределы горения гранулированной смеси кардинально отличаются от разбавления порошком Al_2O_3 . По-видимому, это связано с различным механизмом влияния на скорость горения – мелкий порошок оксида алюминия влияет как на понижение температуры горения, так и на условия растекания титана (т.е. на микроуровне), а разбавление крупными частицами только на повышение теплоотдачи. Разница в механизме влияния сказалась и на пределах горения. Так при разбавлении крупными частицами он равен 0,7, а при разбавлении мелкими всего 0,4. Рентгенофазовый анализ продуктов горения смеси разбавленной крупными частицами вблизи пределов горения (массовая доля разбавителя составляет 70%) показал, что они состоят из титана, карбида титана и оксида алюминия, а при доле разбавителя 50% практически состоят из карбида титана и оксида алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00694).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВ СИНТЕЗА КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: sepl@ism.ac.ru

Материалы на основе карбида титана TiC имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. При этом из-за высокой хрупкости карбида титана в материалах на его основе используется связка, например, одна из наиболее распространенных – никель Ni .

В настоящее время основным методом получения материалов из исходных порошков является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени, а также большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который называют синтезом горением или автоволновым синтезом. СВС позволяет существенно снизить энергозатраты, т.к. тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Другой очень важной особенностью СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и самодиспергирование исходных реагентов.

Новизна данного исследования состоит в том, что автоволновой синтез продукта будет осуществлён в проточном реакторе при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты. Такой подход позволяет преодолеть основной недостаток стандартного СВС процесса, сделать синтез управляемым, целенаправленно влиять на химический и фазовый состав конденсированных продуктов, варьируя величину и состав газового потока через образец, в сочетании со структурированием (гранулированием) исходной смеси.

В более ранних наших работах, посвященных исследованию закономерностей горения гранулированных смесей $Ti-C$, было показано, что после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. Этот результат имеет принципиальное значение для получения карбида титана с металлической связкой в порошкообразном состоянии, т.к. размол конечного продукта после синтеза представляет большие трудности и требует больших энергозатрат.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti-C-Ni$ с разной массовой долей Ni (25% и 35%) в смеси и анализу продуктов синтеза различными методами. В качестве исходных компонентов использовались титан марки ПТМ (средний размер частиц 50 мкм), сажа П-804 (2–3 мкм) и никель НПЭ-1 (150 мкм).

Эксперименты показали, что при горении гранулированных смесей Ti–C–Ni после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом.

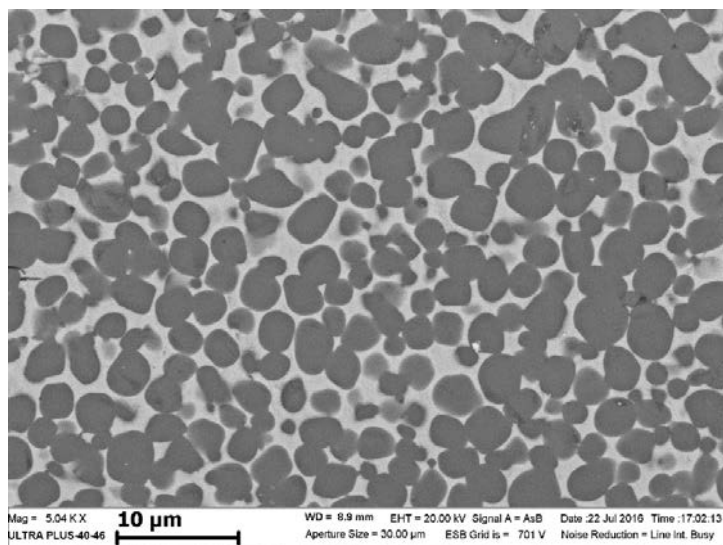


Рис. 1. Микроструктура гранулы Ti + C + 25% Ni после синтеза.

Микроструктура конденсированных продуктов (гранул) исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss. На рис. 1 приведена фотография микроструктуры гранул Ti + C + 25%Ni после синтеза. Из рисунка видно, что средний размер зерен карбида составляет 2–4 мкм, что на порядок меньше исходных размеров частиц титана (50 мкм), т.е. в процессе горения происходит так называемое «самодиспергирование» частиц титана, а никелевая связка препятствует росту зерен карбида титана после синтеза. Особое внимание стоит уделить тому факту, что Ni равномерно распределен по грануле после синтеза (светлые области на рис. 1, темные – карбид титана). Также важно, отметить, что горение данной смеси, как порошковой, так и гранулированной, происходило в 2 этапа – сначала проходил фронт горения, а сразу после этого начиналось разгорание (более яркое свечение) образца, длившееся в среднем 7–8 с. По-видимому, двухстадийный характер горения связан с тем, что Ni, имея более низкую температуру плавления (1726 K), чем титан (1933 K), в процессе горения плавится и частично препятствует растеканию титана по саже, также, возможно, расплавы титана и никеля частично смешиваются, образуя раствор, откуда в последствии никель вытесняется углеродом. Отметим, что в конечном продукте мы видим лишь карбид титана и никель, что совпадает с результатами термодинамических расчетов. Последовательность реакций в волне горения и детализация механизма образования конечного продукта требует дальнейших исследований.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ НА СКОРОСТЬ И РЕЖИМ ГОРЕНИЯ В СВС ПРОЦЕССАХ

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: sepl@ism.ac.ru

Горение порошков переходных металлов в атмосфере активного газа или их смесей с неметаллами (углерод, бор) является эффективным способом синтеза различных керамических и композиционных материалов. Однако, закономерности горения и, соответственно, состав и структура продуктов синтеза, зависят как от внешних условий (например, влажности воздуха), так и от марки и чистоты реагентов, используемых в экспериментальных исследованиях и в полупромышленной СВС технологии. Поэтому актуальной задачей исследований в области СВС является разработка методов, позволяющих снизить влияние вышеупомянутых факторов на процесс горения и состав продуктов. В данной работе обобщены наши результаты по стабилизации скорости и режимов горения путем гранулирования исходной порошковой смеси.

Ранее, для быстрогорящих порошковых СВС-систем ($Ti + C$, $Ti + 0.5C$, $Ni + Al$ и др.) нами было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения (ККМГ). ККМГ объясняется сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения. Грануляция исходной смеси позволяет исключить образование плохо проницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, который обеспечивает конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения для порошковых СВС-систем на скорость горения.

Данные по изменению линейных скоростей горения $Ti + 0.5C$ за счет потока инертного газа при различном содержании влаги в исходной смеси для порошковой и гранулированной смесей показали, что, если для порошковой смеси наличие или отсутствие влаги и продува газом оказывает сильное влияние на скорости горения (они меняются в несколько раз!), то для гранулированной – минимальное, изменение скоростей не превышает 28%! Также, согласно рентгенофазовому анализу, если в случае порошковой смеси фазовый состав продуктов реакции сильно отличался в зависимости от количества влаги в смеси и наличия продува инертным газом, то для гранулированной смеси фазовый состав продуктов синтеза был одинаковым вне зависимости от того, из «сухой» или «влажной» смеси они были сделаны и наличия или отсутствия продува аргоном.

Также были проведены эксперименты по исследованию влияния различных марок сажи (отличающихся своей способностью адсорбировать влагу) и титана на скорости горения. Согласно полученным данным, скорости горения порошковых смесей из разных марок сажи (П-803 и П-804) различаются в несколько раз, в то время как скорости горения гранулированных смесей из этих же порошков оставались практически постоянными как без продува, так и при продуве аргоном. Таким образом, грануляция действительно позволяет нивелировать

влияние различных марок сажи на скорость фронта горения, и тем самым, позволяет стабилизировать условия синтеза и состав получаемых продуктов!

Нами было показано, что эквимольная смесь порошков Ni + Al (никель ПНЭ-1 и алюминий АСД-4) горит нестационарно, продув засыпки аргоном не приводит к изменению скорости и характера распространения фронта горения, который оставался нестационарным. Грануляция исходной смеси Ni + Al привела к кардинальному изменению режима горения – пульсации исчезли, горение распространяется в виде единого фронта, возросла скорость горения.

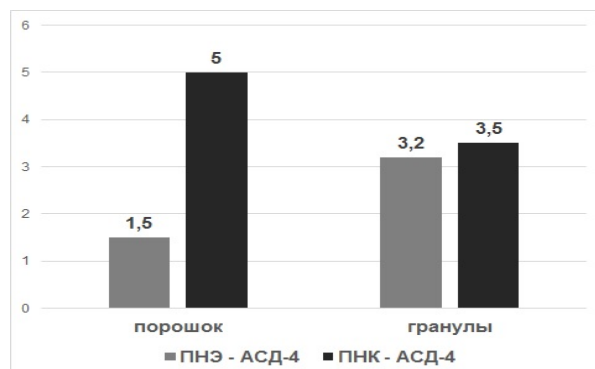


Рис. 1. Влияние марки никеля на скорости горения (мм/с) порошковых и гранулированных смесей Ni + Al.

Значения скоростей горения порошковых и гранулированных смесей Ni + Al (никель ПНЭ-1 - алюминий АСД-4, никель ПНК-1 - алюминий АСД-4) показаны на рис.1. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, скорости горения порошковых смесей из разных марок никеля различаются в несколько раз, в то время как скорости горения гранулированных смесей из этих же порошков оказались практически одинаковыми.

Обобщая полученные данные можно сделать вывод, что для порошковых СВС смесей, горящих по конвективно-кондуктивному механизму, грануляция позволяет стабилизировать скорость горения смесей, режимы распространения зоны реакции и состав продуктов синтеза. Эти результаты открывают новые направления исследований и новые широкие возможности для разработки и усовершенствования технологий получения материалов путем СВС.

КОЛЕБАТЕЛЬНО НЕРАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА: ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДОБАВКАМИ МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ

О.В. Скребков

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: skreb@icp.ac.ru

В настоящее время механизм реакции водорода с кислородом считается наиболее изученным (в отличие, например, от реакций окисления углеводородов). Тем не менее, проблема количественного описания кинетики в этой системе по-прежнему остается нерешенной как с точки зрения согласования результатов различных экспериментов, так и с точки зрения согласования теоретических результатов с экспериментальными.

Все кинетические расчеты, проводившиеся при интерпретации экспериментов, основаны на использовании предположения о наличии равновесия по внутренним и внешним степеням свободы молекул и радикалов. Использование этого предположения радикально упрощает задачу описания кинетического механизма, поскольку избавляет от необходимости учета зависимости сечения реакции от энергии внутренних степеней свободы молекул; при этом, кинетические уравнения имеют вид уравнений только для концентраций. Между тем, характерные времена релаксации внутренних состояний, например, времена колебательной релаксации сравнимы или даже превышают характерные времена быстрых химических реакций, таких, например, как практически безбарьерные реакции бимолекулярной рекомбинации. К тому же, времена колебательной релаксации напрямую зависят от условий, так величина константы скорости процесса колебательно-поступательного энергообмена пропорциональна давлению и зависит от сорта буферного газа. В результате неявного учета такого рода зависимостей, при количественной интерпретации экспериментов приходят к формальным кинетическим схемам (механизмам), которые наряду с элементарными (в одну стадию) реакциями включают сложные брутто-реакции, детальный механизм которых неизвестен, а константы скорости которых зависят от условий (состав, давление, и др.). Именно эти обстоятельства являются главной причиной происхождения терминов «uncertainty» и «sensitivity» применительно к константам скорости реакций. Между тем, «проблема механизма реакции может считаться полностью решенной только на основании количественных сведений о константах скорости элементарных химических процессов» [1].

Ингибирующее влияние добавок многоатомных газов исследуется путем численного моделирования процесса окисления водорода с учетом колебательной неравновесности исходных компонентов, интермедиатов и продуктов реакции за ударной волной в рамках колебательно неравновесной модели, центральным элементом которой является последовательный учет колебательной неравновесности радикала HO_2 как важнейшего промежуточного продукта в процессе

цепного разветвления. Модель учитывает колебательную неравновесность исходных молекул H_2 и O_2 , молекулярных интермедиатов HO_2 , OH , $\text{O}_2(^1\Delta)$, а также основного продукта реакции H_2O [2–4].

Показано, что эффект ингибирования реакции водорода с кислородом добавками различных многоатомных газов можно объяснить их влиянием на скорость колебательной релаксации радикала HO_2 , образующегося в ходе реакции в колебательно возбужденном состоянии. В качестве конкретных примеров таких добавок рассмотрены метан, тетрафторметан, фторметил, дифторметан, хлорфторметан, формальдегид, этан, гексафторэтан, этилен, тетрафторэтилен и пропан. (Выбор данных конкретных веществ из числа известных как ингибиторы, вообще говоря, произволен.)

Расчеты выполнены на примерах исследовавшихся экспериментально [3, 5, 6] при $T < 1500$ К и $p \sim 1$ атм, т.е., в условиях, когда (см. [2]) природа реакции водорода с кислородом является неравновесной, и колебательная неравновесность радикала HO_2 является фактором, определяющим скорость цепного процесса.

- [1] В.Н. Кондратьев, Скорости элементарных химических процессов в газах по работам Института химической физики АН СССР, в сб. *Проблемы химической кинетики (К восьмидесятилетию академика Н.Н. Семенова)*. М.: Наука, 1979. ч. I. с. 13.
- [2] O.V. Skrebkov, Vibrational Nonequilibrium in the Hydrogen-Oxygen Reaction at Different Temperatures, *Journal of Modern Physics*, 2014. vol. 5. pp. 1806–1829.
- [3] O.V. Skrebkov, Vibrational non-equilibrium in the hydrogen-oxygen reaction. Comparison with experiment, *Combustion Theory and Modelling*, 2015. vol. 19. no. 2, pp. 131–158.
- [4] О.В. Скребков, С.П. Каркач, А.Н. Иванова, С.С. Костенко, Колебательная неравновесность радикала HO_2 в реакции водорода с кислородом; $1000 < T < 1200$ К, *Кинетика и катализ*. 2009. т. 50. № 4. сс. 483–495.
- [5] O.V. Skrebkov, S.P. Karkach, V.M. Vasil'ev, A.L. Smirnov, Hydrogen–oxygen reactions behind shock waves assisted by $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ formation, *Chem. Phys. Lett.*, 2003. vol. 375. pp. 413–418.
- [6] В.А. Павлов, О.П. Шаталов, Измерение времени индукции воспламенения водородо-кислородных смесей за фронтом падающей ударной волны, *Кинетика и катализ*, 2011. т. 52. № 2. сс. 163–172.

ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ВОЛНАХ ГОРЕНИЯ И ИХ АНАЛОГАХ

С.Л. Соболев

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: sobolev@icp.ac.ru

Классическая теория горения основана на уравнениях тепломассопереноса параболического типа, которые справедливы в приближении локального термодинамического равновесия. Однако при высоких скоростях распространения фронта горения локальное термодинамическое равновесие может нарушаться [1–9], например, вследствие релаксации энергии между различными степенями свободы молекул или теплообмена между различными фазами гетерогенной системы [1]. Отклонение от локального равновесия может наблюдаться также при распространении низкотемпературных химических реакций [1], фронтальной полимеризации [9], взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов с веществом [5], а также при высокоскоростном затвердевании бинарных и многокомпонентных сплавов [3–5, 8]. Для описания локально-неравновесных процессов переноса существуют различные модели, как континуальные [1, 2, 4], так и дискретные [1, 2, 4, 6]. В простейшем случае локально-неравновесные процессы описываются уравнением гиперболического типа [1–7]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = D \nabla^2 C + W + \tau \frac{\partial W}{\partial t} \quad (1)$$

где C – концентрация (температура), τ – время релаксации к локальному равновесию, D – коэффициент диффузии (температуропроводности), W – источник массы (тепла). Наличие второй производной по времени в (1) приводит к конечной скорости распространения диффузионных (температурных) возмущений $V_D = (D/\tau)^{1/2}$, которая ограничивает сверху спектр автоволновых решений $V < V_D$ задачи типа Колмогорова–Петровского–Пискунова–Фишера [1]. Для квазистационарных режимов распространения фронта с постоянной скоростью V уравнение (1) принимает вид

$$D(1 - V^2/V_D^2) \frac{d^2 C}{dx^2} - V \frac{dC}{dx} + W + \tau V \frac{dW}{dx} = 0 \quad (2)$$

Анализ решения уравнения (2) приводит к выводу, что локально-неравновесные эффекты подавляют диффузию (теплопроводность) перед движущимся фронтом волны приводя к эффективному (зависящему от фронта волны) коэффициенту диффузии [3,4]

$$D^{eff}(V) = \begin{cases} D(1 - V^2/V_D^2); & V < V_D \\ 0; & V > V_D \end{cases} \quad (3)$$

Эффективный коэффициент диффузии уменьшается с увеличением скорости фронта волны до нуля при $V = V_D$. При $V > V_D$ диффузионный (тепловой) слой перед фронтом волны отсутствует [1,3]. Такой переход к «бездиффузионным» ($D^{eff} = 0$) режимам при конечной скорости фронта $V = V_D$ наблюдается экспериментально при высокоскоростном затвердевании бинарных сплавов и описывается локально-неравновесной моделью (1)–(3) (см. [3, 4, 8] и ссылки к ним). Бездиффузионное затвердевание сопровождается отсутствием разделения примеси во фронте волны (solute trapping), резким уменьшением (практически на порядок) размера зерна (grain refinement), увеличением (в несколько раз) прочности материала и изменением структуры с кристаллической на аморфную (disorder trapping). Таким образом, фазовые превращения в локально-неравновесных условиях могут быть использованы в качестве инструмента для получения новых nano материалов и покрытий с уникальными физико-химическими свойствами, которые не могут быть достигнуты обычными локально-равновесными методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-58-53042 ГФЕН_а).

- [1] С.Л. Соболев, Процессы переноса и бегущие волны в локально-неравновесных системах, *УФН*, 1991, том 161, №3, сс. 5–29.
- [2] С.Л. Соболев, Локально-неравновесные модели процессов переноса, *УФН*, 1997, том 167, №10, сс. 1095–1106.
- [3] S.L. Sobolev, Rapid phase transformation under local non-equilibrium diffusion conditions, *Mater. Sci. Technol.*, 2015. vol. 31, pp. 1607-1617.
- [4] S.L. Sobolev, Nonlocal diffusion models: Application to rapid solidification of binary mixtures, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2014. vol. 71, pp. 295–302.
- [5] S.L. Sobolev, The local-nonequilibrium temperature field around the melting and crystallization front induced by picosecond pulsed laser irradiation, *Int. J. Thermophys.*, 1996, vol. 17, pp. 1089–1097.
- [6] S.L. Sobolev, Two-temperature discrete model for nonlocal heat conduction, *J. Phys. III France*, 1993, vol. 3, pp. 2261–2269.
- [7] S.L. Sobolev, Two-temperature Stefan problem, *Phys. Lett. A*, 1995, vol. 197, pp. 243–246.
- [8] S.L. Sobolev, L.V. Poluyanov, F. Liu, An analytical model for solute diffusion in multicomponent alloy solidification, *J. Cryst. Growth*, 2014, vol. 395, pp. 46–54.
- [9] С.Л. Соболев, Ю.М. Михайлов, Описание диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах на основе расширенной неравновесной термодинамики, *Высокомолекулярные соединения*, 1998, том 40(Б), №4. сс. 653–657.

НОВЫЕ ЗАДАЧИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СВС-ЭКСТРУЗИИ

А.М. Столин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: amstolin@ism.ac.ru

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий в одну технологическую стадию из продуктов горения. В связи с этой проблемой возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то неизбежно это скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. На наш взгляд, только такой комплексный междисциплинарный подход обеспечит будущее СВС-изделий. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

В 1984 г. по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке новых методов, сочетающих процессы горения и сдвиговое пластическое деформирование продуктов горения. Такие методы должны были обеспечить синтез материала и получение изделий в едином технологическом цикле.

Целенаправленные фундаментальные и прикладные исследования в этой области проводились в специально созданной в ИСМАНе лаборатории пластического деформирования материалов. С самого начала в лаборатории исследования были направлены на разработку метода СВС-экструзии, сущность которого заключается в проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза целевого продукта с последующим экструдированием горячего синтезированного материала через формующую матрицу. При изучении этого процесса весьма эффективным оказалось сочетание экспериментальных, теоретических и технологических методов исследований. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет.

В настоящем докладе излагаются представления о современных направлениях практического использования процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС, обсуждаются различные новые интересные задачи СВС-экструзии. Проведена систематизация экспериментальных исследований, позволяющих сделать выводы об общих закономерностях процесса формования изделий и связанного с ним процесса структурообразования.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ni–Al–Nb В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

А.Е. Сычѳв, D. Vrel¹, О.Д. Боярченко, Д.С. Хренов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

¹Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM–CNRS UPR3407,
Villetaneuse, France

e-mail: boyarchenko@ism.ac.ru

Материалы на основе Ni–Al нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов для автомобильной, аэрокосмической и энергетической отраслей промышленности [1]. В определенных условиях при введении легирующих элементов возможно получение материала с более высокими прочностными характеристиками, имеющего пластинчато/волоконистую структуру за счет формирования направленно-закристаллизованных эвтектик. Материалы с подобной структурой обладают более высокой температурной стабильностью, что расширяет возможности их применения для работы в условиях высоких температур [2]. В данной работе изучены особенности структуро- и фазообразования в слоевой системе NiAlNb/Nb-фольга, где в результате СВС в режиме теплового взрыва в области контакта сформировалась зона с ламинатной (пластинчатой) структурой, ориентированной практически перпендикулярно расположению ниобиевой фольги в исходном «сэндвиче» (Рис. 1).

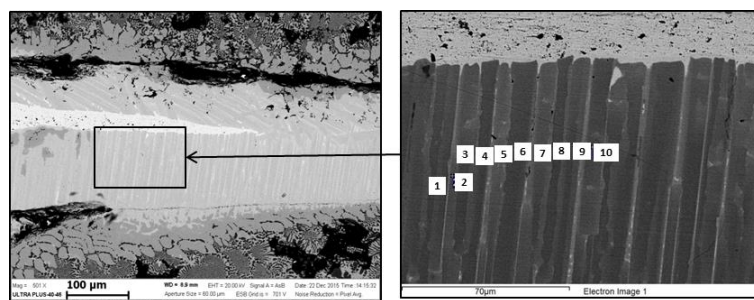


Рис. 1. Ламинатная структура материала на границе реакционного слоя и ниобиевой фольги.

Данные пластинчатые образования сформировались в результате направленной кристаллизации и, возможно, представляют собой эвтектический сплав Ni_3Al-Ni_3Nb . Формирование подобных структур происходит при направленной кристаллизации и приводит к образованию армирующих пластин или волокон упрочняющей фазы [3]. С другой стороны, в результате СВС в объеме реакционного слоя (Ni + Al + Nb) в области частиц Nb сформировались кольцевые структуры переменного состава, в центре которых находятся частицы недореагировавшего Nb (Рис. 2). Вокруг зерна Nb формируется область, идентифицированную по данным РФА как NiAlNb. Данную фазу можно отнести к

фазам Лавеса при соотношении **1–1–1**. Во многих теплостойких и жаропрочных сплавах удается использовать фазы Лавеса для упрочнения без существенного снижения вязкости и хрупкой прочности.

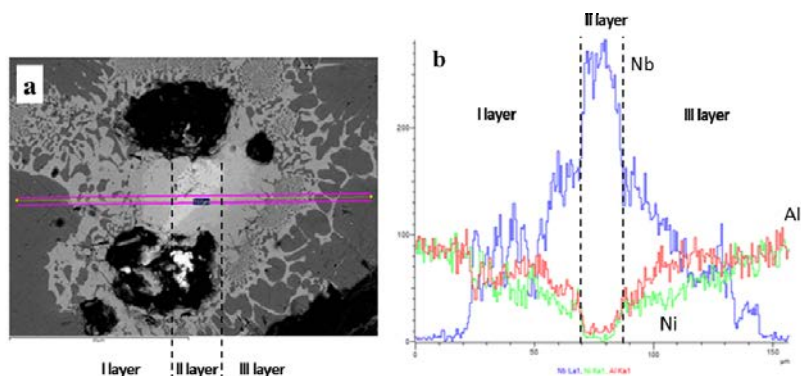


Рис. 2. Микроструктура образца (a) и концентрационный профиль распределения элементов (b) в области частицы Nb.

Образовавшаяся тройная эвтектика, имеет волокнистую морфологию (Рис. 3). От центра отдельных зон к периферии наблюдается снижение концентрации никеля и изменение морфологии от волокнистой к пластинчатой вплоть до формирования дендритов, обогащенных Ni [3]. По данным РФА в этой области сформировались фазы NiAl, NiAlNb и незначительное количество Nb₅Ni.

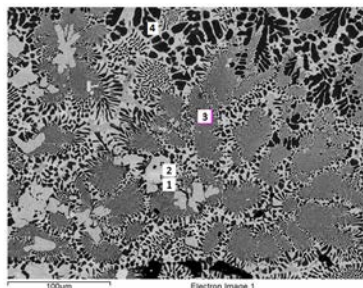


Рис. 3. Микроструктура материала в области формирования фазы Лавеса.

- [1] O.A. Skachkov, Heat-resistant structural-grade powder alloys, *Metallurgist*, 2004. vol. 48, nos. 9–10, pp. 484–486.
- [2] L. Farber, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, A. Lawley, Solid state synthesis of NiAl–Nb composites from fine elemental powders, *Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties, Microstructure and Processing*, 1998. vol. 244, no. 1, pp. 97–102.
- [3] C. Rios, S. Milenkovic, R. Caram, A novel ternary eutectic in the Nb–Al–Ni system, *Scripta Materialia*, 2003. vol. 48, pp. 1495–1500.

УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СПЛАВЫ НА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС

А.Е. Сычев, В.Е. Ваганов, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко, О.Д. Боярченко,
И.Д. Ковалев, Д.С. Хренов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: sytshev@ism.ac.ru

Металлические композиционные материалы, армированные наноразмерными составляющими (наночастицами или нановолокнами), представляют повышенный интерес как перспективные конструкционные материалы нового поколения с широким спектром использования. К полезным свойствам этих материалов можно отнести сравнительно низкую плотность, высокую температуру плавления, удовлетворительные электро- и теплопроводимость, высокую стойкость к окислению в атмосфере воздуха. Повышенный интерес вызывает получение интерметаллидов Ni_3Al с волокнистыми преципитатами чистого углерода (графит) [1–3]. При этом остается мало изученным вопрос влияния наноразмерного углерода в виде нанотрубок или нановолокон, а также графеноподобного углерода на структурообразование и формирование свойств такого рода композитов. Сочетание уникальных свойств интерметаллидной матрицы Ni_3Al и графеноподобных структур позволит создать материалы с высокими удельной прочностью и сопротивлением ползучести в широком диапазоне температур. В работах [4, 5] углеродные нанотрубки были эффективно использованы в нанокompозитах, полученных методом порошковой металлургии на основе титана и алюминия.

В настоящей работе предпринята попытка синтезировать методом СВС композиционное соединение на основе Ni-Al-C . Реакционную смесь готовили из порошков Al размером около 113 нм (около 90 масс. % Al) и металлического Ni (не менее 98 масс. % Ni) размером не менее 72 нм. В смесь порошков Ni и Al (в мольном соотношении 3 : 1) добавляли углерод (от 1 до 4 масс. %) в виде многослойных углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического термического пиролиза углеродосодержащего газа (пропан–бутан). Диаметр отдельных нанотрубок не превышал 20–30 нм, которые образовывали плотнопереплетенные клубки. Сравнительные эксперименты проводили с использованием сажи.

Максимальная температура реакции $3\text{Ni} + \text{Al} + 4\% \text{ масс. С}$ достигала 1300°C . Проведенные рентгенофазовый анализ и микроструктурные исследования показали, что в результате синтеза сформировалась плотноупакованная интерметаллидная матрица на основе Ni_3Al с размером зерен около 5–10 мкм. Углерод преимущественно располагается по границам интерметаллидных зерен Ni_3Al и формирует на них непрерывное/сплошное покрытие на основе твердого раствора $\text{Ni}_3\text{Al-C}$ толщиной около 60 нм. Формирование углеродсодержащей прослойки на

межфазных границах интерметаллидных зерен обеспечивает высокое значение энергии межфазного взаимодействия и, как следствие, исключительную прочность, в 3,7 раза превышающую значения для литых сплавов [6]. В случае протекания реакции $3\text{Ni} + \text{Al} + 1\% \text{ масс. С}$ в синтезированном материале были обнаружены фазы NiAl , Ni_3Al и твердый раствор $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{C}$, а также следы непрореагировавшего Ni . Причем фазовый состав как в случае использования нанотрубок, так и сажи был одинаков. Прочность на сжатие составляла 190 МПа в случае использования нанотрубок, и 280 МПа для сажи. Как и в случае 4 масс. % содержания углеродных волокон на интерметаллидных зернах формировалась тонкая пленка $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{C}$ (Рис. 1).

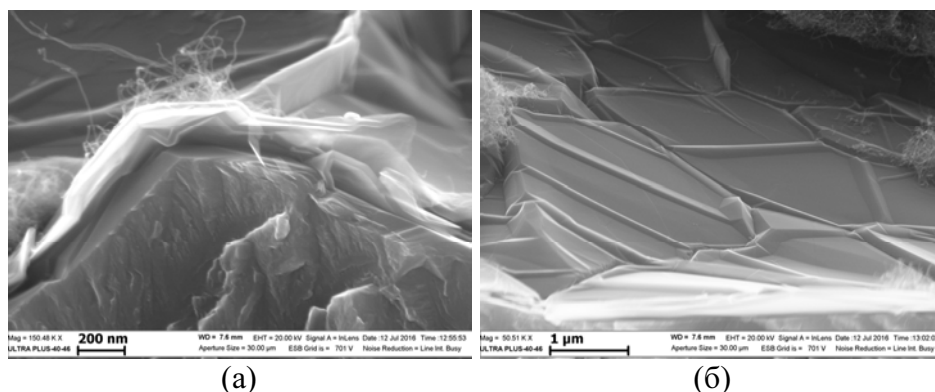


Рис.1. Поверхность излома образца с покрытием на поверхности Ni_3Al на основе $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{C}$ (1 масс. % углеродных волокон) синтезированного в режиме CVC (а) и морфология поверхности покрытия (б).

- [1] В.К. Портной, А.В. Леонов, В.И. Фадеева, С.А. Федотов. Механохимический синтез в системе NiAlC . *Известия российской академии наук. Серия физическая*, Том 71, Номер 12, 2007, сс. 1736–1739.
- [2] A. Kmita, A. Janas, D. Hutera. Synthesis and evaluation of the structure of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{C}$ alloy. *Metallurgy and Foundry Engineering*, Vol 35, No 2 (2009), 147.
- [3] E. Fraś, A. Janas, E. Olejnik, M. Kawalec, A. Kolbus, Morphology of graphite solidified in $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{C}$ intermetallic. *Archives of Foundry Engineering*. Volume 10, Special Issue 1/2010, pp. 169–174.
- [4] K. Katsuyoshi, T. Thotsaphon, et. al. High temperature properties of extruded titanium composites fabricated from carbon nanotubes coated titanium powder by spark plasma sintering and hot extrusion // *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 1291–1297.
- [5] Hansang Kwon, Dae Hoon Park, et al., Investigation of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composite materials, *Composites Science and Technology*, 70 (2010) pp. 546–550.
- [6] J.Y. Hwang, B.K. Lim, J. Tiley, R. Banerjee, S.H. Hong, Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing, *Carbon* 57 (2013), pp. 282–287.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ

С.А. Тихомиров*, М.И. Алымов, А.А. Алексеев,
О.Д. Тарасов*, И.О. Пахило-Дарьял*

ИСМАН, Черноголовка, Россия

*ИМЕТ Москва, Россия

e-mail: alymov@ism.ac.ru; sat@imet.ac.ru; arka1657@mail.ru; inessa@ultra.imet.ac.ru

Получение и применение наноматериалов является одним из наиболее перспективных направлений в области создания новых материалов. Нитриды металлов нашли разнообразные применения, начиная от тугоплавкой керамики (AlN, TaN, TiN) и износостойких покрытий (TiN, ZrN, CrN) до полупроводниковых устройств для оптоэлектроники (GaN, InN) и катализаторов (VN). Важное значение имеет повышение конкурентных преимуществ изделий при внедрении новых материалов за счет замены традиционных материалов на основе дорогостоящих цветных металлов. Можно выделить следующие методы производства наноматериалов: физическое испарение материала с последующей конденсацией из паровой фазы, электрический взрыв проводников, плазмохимический синтез, химическое и электрохимическое осаждение, механический размол в мельницах, разложение нестабильных соединений, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др. Методы получения нанопорошков основаны на процессах формирования зародышей новых частиц, роста зародышей и их объединения. Однако, процесс спекания образовавшихся частиц, наоборот, снижает дисперсность порошка. Как и оксиды металлов, нитриды металлов имеют оригинальные кристаллические решетки, что приводит к уникальным химическим и физическим свойствам.

Химико-металлургический метод позволяет получать порошки более узкого фракционного состава. Для получения высокодисперсных порошков был использован химико-металлургический метод исходными материалами для получения которого служили гидроксид алюминия (Al(OH)₃), аммиачная селитра (NH₄·NO₃) и порошок алюминия с применением формулы:



Съемка образцов для РФА проводилась на дифрактометре D/MAX–2500 фирмы RIGAKU. Фокусировка по методу Брэгга–Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы Jade5 и базы данных PDF2.

Получен нанопорошок нитрида алюминия со средним размером частиц около 40 нм. Следует отметить, что применение метода управляемых химических реакций позволяет получить как нитриды алюминия с различной молекулярной решеткой, так и оксинитриды алюминия.

ПОРИСТЫЕ СВС СИСТЕМЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В.И. Уваров, В.Э. Лорян, С.В. Уваров, И.П. Боровинская

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

e-mail: uvar@ism.ac.ru

Разработка передовых технологий получения высокопористых функциональных керамических каталитически активных материалов является важной в научном и практическом отношении задачей. Это обусловлено приоритетными задачами в области энергетики и нефтехимии для разработки эффективных подходов к получению водорода, как наиболее экологически чистого энергоносителя. Помимо процессов нефтехимии, потребляющих водород, в последнее время водород также является первичным сырьем для топливных элементов. Согласно прогнозам ведущих фирм, в ближайшее десятилетие многие локальные объекты и различные виды наземного, водного и летающие объекты планируется перевести на обеспечение электроэнергией топливными элементами (ТЭ) [1]. Для ее решения в представленной работе будет реализован новый подход для формирования каталитически активных мембран, основанный на проведении процесса СВС в пористых средах, сформированных из реакционных смесей с восстановительной стадией в вакууме.

Экзотермический СВС процесс в вакууме является благоприятным для получения нано-пористых материалов для изготовления каталитически-активных мембран, так как в процессе синтеза материалов происходит естественное увеличение пористости за счет разрыхляющего действия давления примесных газов и давления паров жидкой фазы шихты, по сравнению с обычным печным спеканием. Эти условия определяют механизм формирования каталитически активных пористых материалов с высокой долей открытой пористости (более 90%) в процессе СВС. Также в процессе синтеза мембран в вакууме происходит сильное испарение и перенос материалов шихты. Скорость испарения вещества в вакууме на 2–3 порядка выше, чем при атмосферном давлении инертного газа. Можно заключить, что в процессе приготовления мембраны происходит поверхностная и объемная сегрегация нано компонентов материала шихты, в результате чего в поверхностных слоях будут формироваться нано частицы сплава никеля и кобальта, размером 10–20 нм. При этом также может происходить ликвация сплава, которая возникает в результате того, что сплавы, в отличие от чистых металлов, кристаллизуются не при одной температуре, а в интервале температур. Таким образом, в поверхностных слоях мембраны могут образоваться наночастицы Ni и Co размером 10–20 нм. Это может приводить к высокоэффективной каталитической реакции при паровой и углекислотной конверсии метана [2].

Проведен синтез новых наноструктурных пористых материалов с восстановительной стадией методом СВС в режиме теплового взрыва в вакууме с

улучшенными эксплуатационными свойствами на основе интерметаллидов: порошок из сплава ПТЮ (95% Ni–5% Al) + Co_3O_4 .

Получены мембраны со следующими характеристиками: открытая пористость, 91%; величина пор, 0,01–30 мкм; предел прочности при изгибе, 70 МПа; удельная поверхность, 6–100 м²/г. Было рассчитано влияние изменения удельного объемного эффекта материалов при химической реакции на основе (95% Ni–5% Al) + Co_3O_4 . Показано, что синтезированный материал обладает пористостью на 5.2–5.3% больше, чем пористость исходного образца.

На основании структурных исследований получено, что в процессе приготовления мембраны, формируются nano частицы сплава Ni–Co размером 20–50 нм на поверхности открытых пор синтезированной мембраны.

Микроструктура излома мембраны, синтезированной из смеси на основе порошков сплава ПТЮ (95% Ni–5% Al) + Co_3O_4 , представлена на рис. 1.

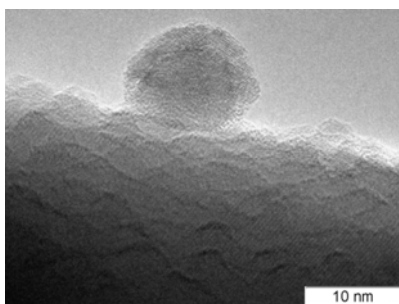


Рис. 1. Металлическая частица Ni–Co на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из данных ПЭМ (рис. 1), в процессе синтеза мембраны, элементы Ni и Co образуют частицы сплава, покрывающие поверхность более крупных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размеры обнаруженных частиц Ni–Co составляют 10–20 нм. Это приводит к высокоэффективной реакции при паровой и углекислотной конверсии метана. Удельная производительность по синтез газу биметаллического образца достигает 85 000 л/ч дм³ и превышает аналогичные показатели для мембран с другим соотношением никель-кобальтовых компонентов более чем в 2 раза. Разработан макет, являющийся прототипом энергетической станции, в которой использован твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), интегрированный с мембранно-каталитическим конвертером топлива, включающий разработанные мембраны. Были достигнуты высокие массогабаритные характеристики батареи элементов: удельный объем 3,3 л/кВт и 1,6 кг/кВт.

- [1] Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy Policy* 36 (2008) 4356–4362.
- [2] Г.Б. Сергеев, Размерные эффекты в нанохимии, *Росс. Хим. Ж.*, 2002, т. XLVI, №5.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ Ti_3Al В МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В УСЛОВИЯХ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

В.Ю. Филимонов, М.В. Логинова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия

e-mail: anicpt@rambler.ru

Совмещение метода высокотемпературного синтеза с предварительной механоактивацией (МА) исходной шихты является эффективным способом для получения новых композиционных материалов [1, 2]. В представленной работе проведено экспериментальное исследование структурно-фазовых превращений в МА порошковой смеси $3Ti + Al$ при реализации высокотемпературного синтеза в режиме динамического теплового взрыва путем нагрева смеси в быстропеременных электромагнитных полях, с изменением подводимой мощности индуктора и варьированием временами выдержки после завершения химической реакции [3].

МА порошковой смеси $3Ti + Al$, проводили в планетарной шаровой мельнице АГО–2С с водяным охлаждением, масса мелющих тел к массе исходного сырья 1 : 20, время МА 7 мин.

На рис.1 представлена характерная термограмма МА смеси $3Ti + Al$, полученная в процессе высокотемпературного синтеза методом индукционного нагрева в условиях объемного воспламенения при подводимой мощности индуктора 20 Вт. Процесс синтеза является стадийным: 0а – стадия химической реакции образования интерметаллидного соединения Ti_3Al , а, b – выдержка системы с разными временами, приводящая к структурной релаксации системы; b, 3 – переход системы в термодинамически равновесное состояние, тепловая релаксация.

По данным рентгенофазового анализа, после высокотемпературного синтеза без выдержки системы, при $T_{max} = 790^{\circ}C$ на дифрактограмме наблюдаются отражения интерметаллида Ti_3Al и остаточного $\beta-Ti$. Низкая интенсивность и уширенные, пики косвенно указывают на наличие в кристаллической решетке микронапряжений. После выдержки 1 мин ($T_{max} = 1130^{\circ}C$) кристаллическая решетка стабилизируется, интенсивность повышается, уменьшается диффузный фон, сохраняется $\beta-Ti$. После 2 и 3 мин ($T_{max} = 1410$ и $1500^{\circ}C$ соответственно) выдержки системы наблюдаются узкие и симметричные пики интерметаллида Ti_3Al , повышается интенсивность, уменьшаются средние значения параметров решетки, решетка стабилизируется, имеет место процесс релаксации неравновесных дефектов.

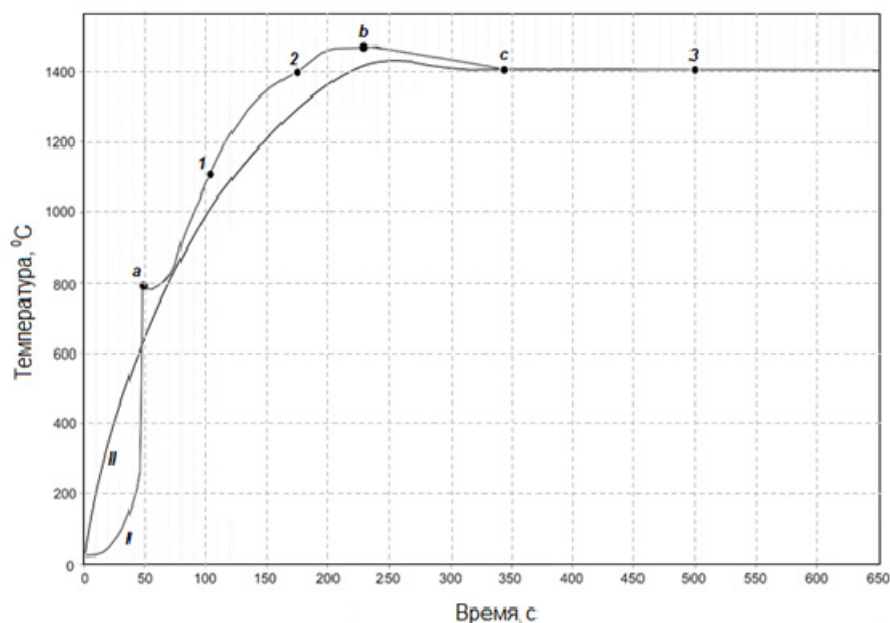


Рис. 1. Термограммы синтеза при мощности нагрева 20 Вт: I – температура порошковой смеси; II – температура тигля. *a*, 1, 2, *b*, 3 – моменты отключения источника нагрева.

Таким образом, варьирование временными и температурными параметрами после завершения химической реакции дает возможность управлять процессами структуро- и фазообразования системы. Увеличение времени выдержки системы до 3 мин после завершения химической реакции при $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ приводит к стабилизации структурных параметров решетки и образованию строго монофазного соединения Ti_3Al .

- [1] Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Mechanoactivation of SHS systems and processes, *Int. J. SHS*, 2007, Vol. 16, No. 1, pp. 46–50.
- [2] Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Y., Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Son S.F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation, *Physica B*, 2010, vol. 405, no. 2, p. 778.
- [3] M.V. Loginova, V.Yu. Filimonov, V.I. Yakovlev, A.A. Sytnikov, A.Z. Negodyaev, D.V. Shreifer, Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti + Al powder mixture, *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 788, pp. 117–122.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ГОРЕНИЕ КАПЕЛЬ В УСЛОВИЯХ КОСМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

С.М. Фролов, В.Я. Басевич, С.Н. Медведев, Ф.С. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия

e-mail: smfrol@chph.ras.ru

В [1] сообщалось о не наблюдавшемся ранее явлении радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг одиночных капель жидких углеводородов (*n*-декан и *n*-гептан) с их последующим низкотемпературным окислением и горением в условиях микрогравитации. Эксперимент FLEX (Flame-Extinguishment Experiments) проводился на Международной космической станции. Обнаруженное в [1] низкотемпературное окисление капель иногда сопровождалось кратными скачками температуры. В данной работе на основе математической модели горения капли [2] и детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения *n*-додекана [3] воспроизведены все основные особенности обнаруженного явления и предсказано существование новых режимов низкотемпературного горения капель без стадии горячего пламени. Важное достоинство используемого ДКМ – то, что он описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с “холодными” и “голубыми” пламенами, так и высокотемпературное горение *n*-додекана и включенных в ДКМ *n*-алканов. Единственное изменение в модели [2] и в ДКМ [3] заключалось в учете излучения сажи, образующейся при горении. Для этого в ДКМ включили простой макрокинетический механизм сажеобразования, предложенный в [4].

На рис. 1а показан пример расчета горения капли *n*-гептана начального диаметра $D_0 = 2.8$ мм в воздухе при начальных температуре $T_0 = 293$ К и давлении $P = 0.1$ МПа в виде зависимостей максимальной температуры газа $T_{\max}$ в окрестности капли, приведенной площади поверхности капли D^2/D_0^2 , а также относительных концентраций OH , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 (I_m – массовая доля компонента в газовой фазе по отношению к начальной массе капли) от приведенного времени t/D_0^2 . В соответствии с [1] температура $T_{\max}$ вокруг капли постепенно снижается вследствие потерь энергии на излучение, приводя к погасанию высокотемпературного пламени и установлению «холоднопламенного горения» (по терминологии [1]). В действительности, режим «холоднопламенного горения» представляет собой низкотемпературную реакцию окисления при $T \approx 770$ К с трехкратным ступенчатым повышением температуры (вспышками) до 1000 К с последующим ее понижением до начального уровня и даже с одной высокотемпературной вспышкой до 1750 К. В ходе такого процесса диаметр капли непрерывно уменьшается, а относительные концентрации OH , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 зависят от времени немонотонно, следуя немонотонному изменению $T_{\max}$. Детальный анализ результатов расчета показал, что вспышки на температурной кривой возникают вследствие периодического распада H_2O_2 – разветвления с выходом радикалов OH , т.е. благодаря «голубым пламенам» [5].

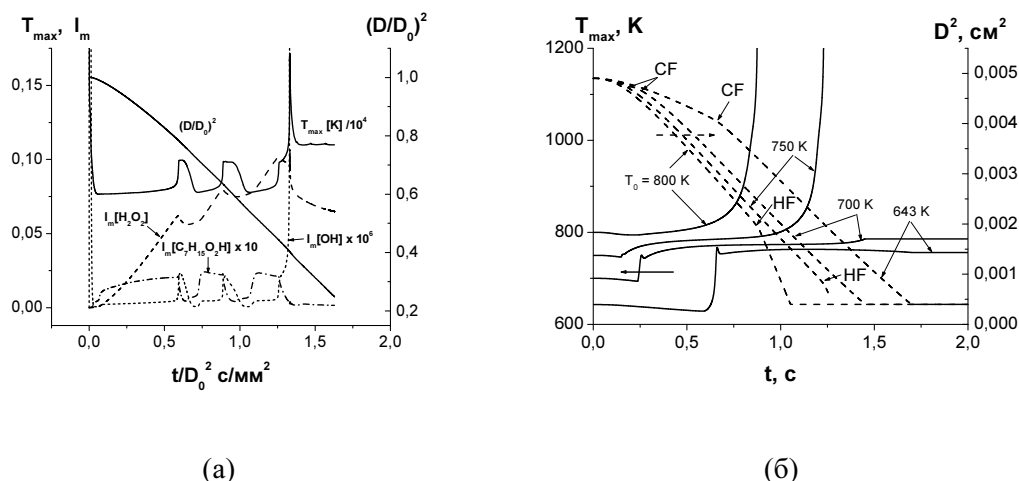


Рис. 1: (а) Расчетные зависимости максимальной температуры газа $T_{\max}$ в окрестности капли *n*-гептана, приведенной площади поверхности капли D^2/D_0^2 и относительных концентраций OH , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 от приведенного времени t/D_0^2 при горении в воздухе. (б) Расчетные зависимости $T_{\max}$ в окрестности капли *n*-гептана и квадрата диаметра D^2 капли от времени при ее самовоспламенении в воздухе при $T_0 = 643, 700, 750$ и 800 К и $P = 0,1$ МПа: CF и HF – моменты возникновения холодного и горячего пламени соответственно.

Переход от задачи с искровым зажиганием капли к задаче о ее самовоспламенении в воздухе приводит к новому (не обнаруженному экспериментально) режиму низкотемпературного горения капли. На рис. 1б представлены расчетные зависимости $T_{\max}(t)$ для капли *n*-гептана с $D_0 = 0.7$ мм. Судя по ступенчатому изменению $T_{\max}$ в момент времени $t \sim 0.16$ с при $T_0 = 750$ К и $t \sim 0.25$ с при $T_0 = 700$ К, в этом диапазоне начальных температур происходит многостадийное самовоспламенение капли. Соответствующие расчетные зависимости $D^2(t)$ показаны штриховыми кривыми. Стрелки CF и HF указывают на моменты возникновения холодных и горячих пламен соответственно.

Авторы выражают благодарность В.С. Посвянскому за помощь в организации расчетов. Исследования проведены в рамках выполнения работ по космическому эксперименту «Зарево».

- [1] Farouk T., Dietrich D.L., *Combust. Theory and Modelling*. 2011. V. 15. № 4. pp. 487–515.
- [2] Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М., *Хим. физика*. 2010. Т. 29. № 12. сс. 50–59.
- [3] Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М., *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 4. сс. 87–96.
- [4] Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Basara B., Priesching P., *Горение и взрыв*. 2016. Т. 9. № 3. сс. 36–47.
- [5] Басевич В.Я., Фролов С.М., *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 9. сс. 927–944.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов

Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,
Томск, Россия

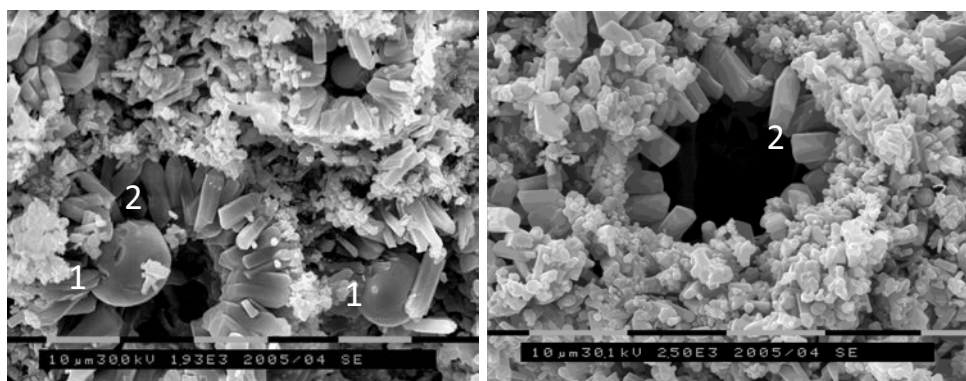
e-mail: liudnik@yandex.ru

Проблема очистки воды, связанная с ее техногенным загрязнением органическими веществами, чрезвычайно актуальна. В настоящее время ее решение связывают с применением Передовых Окислительных Технологий, основу которых составляет фотокаталитическое окисление. Фотокаталитическая деструкция органических загрязнителей до низкомолекулярных соединений (CO_2 и H_2O) рассматривается как альтернатива их биodeградации. Как правило, в качестве катализаторов используются дорогостоящие благородные металлы. Несомненный интерес представляет разработка недорогих и эффективных гетерогенных катализаторов, содержащих переходные металлы. Попытки создания стабильных Fe-содержащих твердофазных катализаторов были безуспешными, пока не была установлена высокая каталитическая активность железосодержащего цеолита FeZSM-5 [1], что стимулировало дальнейшие исследования в этом направлении. При этом синтез каталитических систем осуществляют путем нанесения активного компонента (Fe) на поверхность готового носителя (TiO_2 , силикагель, торф, природные алюмосиликаты и т.д.). Однако главной проблемой такого способа создания катализаторов является стабилизация активного компонента, особенно в случае использования носителей, не обладающих высокой концентрацией активных групп на поверхности, к которым в частности относятся керамические системы на основе оксидов, карбидов и нитридов металлов. Кроме того, этот способ весьма продолжителен и энергозатратен. Поэтому наиболее предпочтительным при синтезе каталитических систем является одновременное введение прекурсоров носителя и активного компонента в реакционную смесь, что позволит варьировать текстурные характеристики матрицы-носителя, распределение и диспергирование активного компонента на поверхности и в пористом пространстве носителя. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) может быть весьма перспективным для решения указанных задач.

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза в режиме горения железосодержащих каталитических систем, с использованием в качестве реагентов ферросплавов и газообразного азота. Исследовано влияние основных параметров синтеза (давление, диаметр образца, пористость, дисперсность сплавов) на процесс нитридообразования [2]. Установлены условия процесса СВС, при которых продуктами горения являются композиционные материалы, состоящие из железа (активная фаза) и керамическая матрица, состав которой зависит от нитридообразующего элемента, входящего в состав ферросплава. Это может быть нитрид бора (ферробор), нитрид кремния (ферросилиций), нитрид

титана (ферротитан), сиалон (ферросиликоалюминий) и т.п. Предлагаемый подход к синтезу каталитических систем для решения задач фотокаталитической деструкции органических соединений осуществлен впервые. Необходимо отметить, что процесс азотирования механических смесей элементных порошков ($\text{Fe} + \text{B}$; $\text{Fe} + \text{Si}$, $\text{Fe} + \text{Ti}$; $\text{Fe} + \text{Si} + \text{Al}$) в стехиометрии сплавов при прочих равных условиях требует либо более высоких давлений азота, либо не реализуется вовсе. Этот факт можно объяснить с позиций каталитического влияния железа, атомы которого связаны в сплаве с атомами нитридообразующих элементов химическими связями, что может облегчить внутренний перенос электронов от последних через железо к азоту в процессах азотирования.

Установленные закономерности фазо- и структурообразования позволили создать предпочтительную композиционную структуру продуктов горения, обеспечивающую пролонгированную, стабильную и эффективную работу в каталитическом процессе. При этом растворы не загрязняются железом, что имеет экологическую и экономическую привлекательность.



(a)

(б)

Рис. 1 - Микрофотография СВС-композиита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$ до (а) и после многократного использования его (б) в процессе фотокаталитической деградации фенола:
1 – капля расплава Fe; 2 – кристаллы Si_3N_4

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00635а).

- [1] Е.В. Кузнецова, Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов окисления органических веществ в мягких условиях, Дис. канд. хим. наук: 02.00.15 Новосибирск, 2005. 151 с.
- [2] Л.Н. Чухломина, Синтез нитридов элементов III–VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения, Дис. д-ра техн. наук: 05.17.11 Томск, 2009. 386 с.

СЛОИСТЫЕ СРЕДЫ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИХ СОЗДАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВС ТЕХНОЛОГИЙ.

К.Г.Шкадинский^{1,2}, С.А.Рогачев¹, П.М.Кришеник¹

¹Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения РАН.

²Институт Проблем Химической Физики РАН.

e-mail: petr@ism.ac.ru

Данное сообщение направлено на анализ процессов создания полиметаллических слоевых систем методами СВС наплавки. Теоретически исследован процесс получения слоя целевого металла в реакторе периодического действия из высококалорийных составов при воздействии центробежных сил. В модели предполагается, что на дне данного реактора расположен другой целевой металл, который необходим для будущей биметаллической системы. В этом случае в режиме горения возможно формирование высокотемпературного расплава металла. При благоприятных условиях он наплавляется на другой, расположенный на дне реактора. В рамках устойчивого плоского фронта горения процесс наплавки зависит от времени и процессов тепло и массопереноса как в продольном так и поперечном направлениях. Модель позволяет оценить требуемые “благоприятные условия” для реализации процесса наплавки. Показано, что реальные условия “богаче” прогнозируемых и необходим более детальный их анализ. Один из вопросов касается устойчивости фронта горения, распространяющегося в двухслойной системе. Неоднородная, неплоская поверхность фронта. Это хорошо или плохо? Например, при сварке взрывом периодическая неоднородность способствует сцеплению двух пластин. Может ли возникнуть нечто подобное при горении? В рамках моделей безгазового горения достаточно хорошо исследована неустойчивость волнового процесса и условия ее существования. Математическое моделирование требует анализа пространственно-двумерных процессов с учетом фазовых превращений в двухслойной системе.

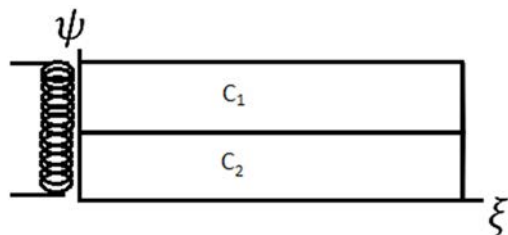


Рис 1. Моделируемая схема

Нами разработана математическая модель, охватывающая поднятые вопросы и достаточно упрощенная для численного анализа. Рассмотрим двухслойную систему, где горения инициируется с торца (рис 1). Процесс плавления каждого из слоев описывается уравнением (4). Реакция двухкомпонентная и

происходит только после диффузионного смешения реагентов. Сами же реагенты имеют нулевой коэффициент диффузии при температурах ниже температуры плавления, а при температуре выше температуры плавления происходит скачкообразное изменение коэффициента диффузии (2-3).

Уравнение теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \rho K_c Q_c c_1 c_2 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) - \rho K_m Q_m (1 - \eta) \text{sign}(T - T_m) \exp(|T - T_m| \Delta) - \alpha(T - T_0) \quad (1)$$

Уравнения диффузии с расходом компонентов:

$$\rho \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \rho \frac{\partial c_1}{\partial y} \right) - c_1 c_2 K_c \rho \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \rho \frac{\partial c_2}{\partial y} \right) - c_1 c_2 K_c \rho \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

Где коэффициент $D = \begin{cases} D_0, & \text{если } T \geq T_m \\ 0, & \text{если } T < T_m \end{cases}$

Уравнение плавления:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = K_m (1 - \eta) \text{sign}(T - T_m) \exp(|T - T_m| \Delta) \quad (4)$$

Обезразмеривание: $\beta = \frac{RT_*}{E}$, $\gamma = \frac{RT_*^2 c}{EQ}$, $\theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*)$, $\text{Le}_0 = \frac{c \rho D_0}{\lambda}$, $t_* = \frac{\gamma}{K_c} \exp \left(\frac{1}{\beta} \right)$,

$x_* = y_* = \sqrt{\frac{\lambda t_*}{c \rho}}$, $\Delta_K = \frac{K_m}{K_c}$, $\Delta_Q = \frac{Q_m}{Q_c}$.

Исследуется возможность реализации поперечных волн горения вдоль поверхности соприкосновения свариваемых пластин. Этот вопрос ключевой при наличии интерметаллического экзотермического взаимодействия свариваемых пластин. Получены условия существования фронта, его вырождения и иницирования.

На рис.2 показана неустойчивый режим распространения фронта на границе контакта. Автоколебательный характер потери устойчивости фронта приводит к формированию неоднородного (периодическими свойствами) продукта горения (рис.3). Периодические неоднородности в структуре свариваемых пластин должны выдерживать повышенные сдвиговые нагрузки.

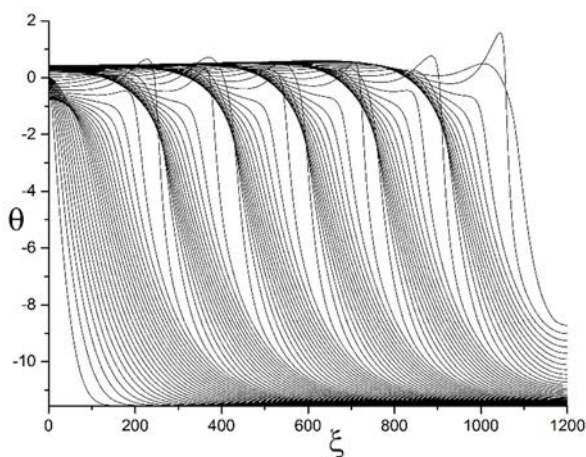


Рис 2. Пространственно временное распределение температуры вдоль линии соприкосновения веществ.

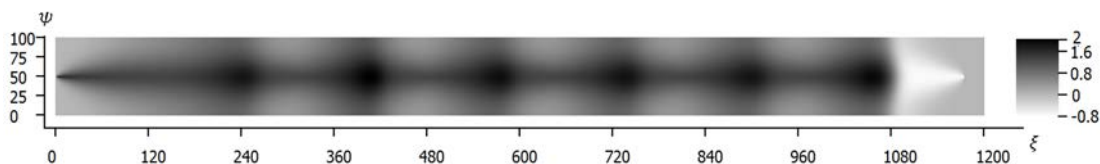


Рис 3. Неоднородность продукта горения.

ГОРЕНИЕ ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫХ СОСТАВОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСПЛАВЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

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

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия.

e- mail: shkad@icp.ac.ru

Теоретически исследуется самоподдерживающийся фронтальный процесс экзотермического химического превращения пористой химически активной смесевой среды в цилиндрическом реакторе периодического действия (цилиндрический стакан). С помощью центробежной установки химически активная смесь в процессе горения подвергается регулируемому гравитационному воздействию. Изначально среда образует жесткую недеформируемую пористую матрицу. После инициирования горения учитываются возможные фазовые превращения компонентов смеси. Из-за неоднородности температурного поля элементы среды приобретают возможность конвективного движения в условиях воздействия естественной и искусственной гравитации. Исследовано влияние гравитационного фазоразделения на процессы горения многокомпонентной химически активной среде. В качестве модельной среды исследовалось горение термитного типа ($\text{NiO} + \text{Al}$).

Макрокинетика: $2\text{NiO} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{O}_2$, $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$, $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$, $3\text{NiAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Al} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$.

Учитывается, что макрокинетическая скорость химического взаимодействия зависит от (1) температуры; (2) фазового состояния реагентов (которые в свою очередь зависят от температуры); (3) транспорта реагентов в зону реакции (например, кинетический и диффузионный режимы) и (4) наличия оксидной пленки на поверхности металлических частиц и условий их разрушения.

Участвующие в химическом взаимодействии реагенты меняют свою массу. Предполагается, что в конденсированной среде диффузионным массоперенос можно пренебречь. Это дает возможность ограничиться конвективным массообменом и массообменом, обусловленным химическим взаимодействием.

$$\frac{\partial \rho(\text{NiO})}{\partial t} = -(2W_0 + W_3)\mu(\text{NiO}) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(\text{NiO}) v(\text{NiO})] \quad (0)$$

$$\frac{\partial \rho(\text{Al})}{\partial t} = (-4W_1 - 2W_4 - W_2)\mu(\text{Al}) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(\text{Al}) v(\text{Al})] \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho(\text{NiAl})}{\partial t} = W_2\mu(\text{NiAl}) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(\text{NiAl}) v(\text{NiAl})] \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho(NiO * Al_2O_3)}{\partial t} = (W_3 - 3W_4)\mu(NiO * Al_2O_3) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(NiO * Al_2O_3) \nu(NiO * Al_2O_3)] \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho(Ni)}{\partial t} = (2W_0 + 3W_4 - W_2)\mu(Ni) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(Ni)\nu(Ni)] \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho(Al_2O_3)}{\partial t} = (2W_1 - W_3 + 4W_4)\mu(Al_2O_3) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(Al_2O_3)\nu(Al_2O_3)] \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho(O_2)}{\partial t} = (-3W_1 + W_0)\mu(O_2) - \frac{\partial}{\partial x}[\rho(O_2) \nu(O_2)] \quad (6)$$

Здесь $\rho_i = \rho_i^0 v_i$ $\rho^0(O_2) = \frac{P\mu(O_2)}{RT}$ остальные ρ_i^0 константы.

Рассматриваются группы материалов: металлы, керамика и газ. Предполагается, что каждая группа характеризуется своим температурным полем: $T_m = T_1$ $T_k = T_2$, $T_g = T_3$. В процессе химического взаимодействия учитывается тепло и массообмен между группами.

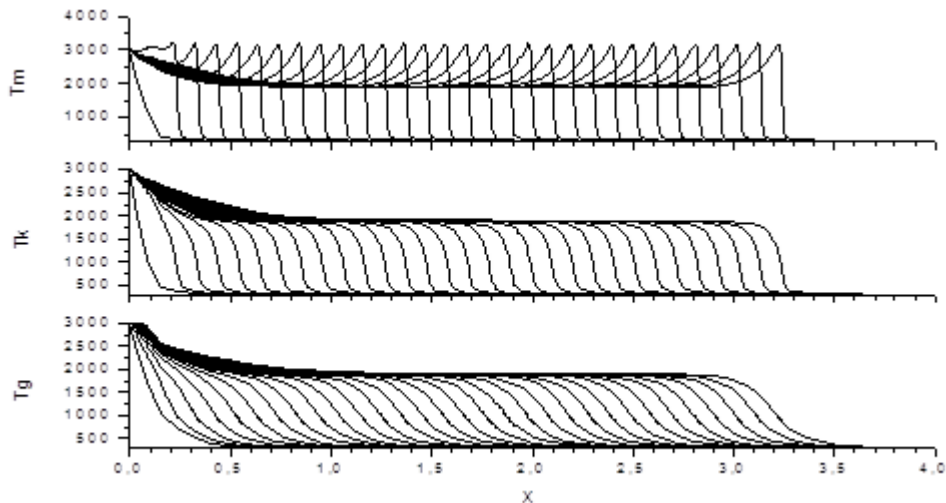


Рис.1. Пространственно-временное распределение температуры металла, керамики и газа в процессе фронтального превращения смесевой системы.

Математическая модель движения и силового взаимодействия в смесевой многофазовой гетерогенной системе строится на основе законов сохранения импульса (закона Ньютона) для компонент среды. Упрощения вносятся из предположения малости скоростей движения компонент по сравнению со скоростью звука (квазистационарность, квазиравновесие силового взаимодействия). Изучается горение химически активного гетерогенного состава, состоящего из металла, керамики, газа (в основном кислорода) в рамках “трехтемпературной”, многоскоростной модели с учетом сепарационного расслоения подвижного расплава. Температуры отдельных компонент, входящих

в одну из трех групп, предполагаются одинаковыми. Кроме стремления к упрощению, такой подход может быть мотивированным близостью теплофизических характеристик компонент и их способностью к объединению в сплавы и интерметаллиды, в керамику сложного химического состава с одной стороны и механическому разделению компонент разных групп под воздействием гравитационных и Лапласовых сил в жидком состоянии. Для рассматриваемой смеси характерно: $\lambda_m \gg \lambda_k \gg \lambda_g$. Математическая модель позволила определить пространственно-временные распределения полей температур отдельных групп реагентов (рис.1), полей скоростей их конвективного движения, концентрационного распределения (удельных объемов), давления (напряжения), скоростей экзотермического химического взаимодействия отдельных реагентов (скоростей тепловыделения. Исследована структура фронта, установлены закономерности зажигания и динамика горения вблизи дна реактора с учетом температурной неоднородности многокомпонентного состава, многостадийности кинетики превращения, конвективного движения расплава.

Детальный анализ макрокинетики химического взаимодействия позволил корректно трактовать “безгазовый” механизм химического взаимодействия. Предложенная модель является удобным инструментом исследования динамики процессов в экстремальных условиях, когда прямые измерения характеристик трудно реализуемы.

РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{ZrB}_2\text{--CrB}$

В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Работа посвящена получению методом СВС режущей керамики на основе боридов циркония и хрома. СВС-композиты получали следующим образом. Шихтовую заготовку диаметром 78 и высотой 16 мм, спрессованную до относительной плотности 0.6, помещали в реакционную пресс-форму. Реакцию СВС инициировали на цилиндрической поверхности образца с помощью вольфрамовой спирали, раскаленной электрическим током. СВС-компактирование включает две стадии: экзотермический синтез при давлении сжатия 10 МПа и прессование целевого продукта при давлении 100 МПа. Оптимальное время задержки прессования составляет 1–2 с, а время выдержки под давлением горячего продукта СВС – 2–5 с. В течение указанного времени синтезированный продукт проявляет пластичные свойства, необходимые для получения плотного керамического композита. После прессования образец извлекали из пресс-формы и охлаждали в песке. Из полученных керамических композитов с использованием алмазного инструмента изготавливали образцы размером $5 \times 5 \times 35$ мм и $12 \times 12 \times 5$ мм для определения физико-механических характеристик и проведения испытания режущих свойств.

С использованием термодинамических данных рассчитаны адиабатическая температура горения систем Zr--Cr--B и составы равновесных продуктов синтеза. Показано, что равновесными продуктами взаимодействия являются ZrB_2 и CrB . С увеличением содержания связки адиабатическая температура горения уменьшается от 3300 до 2100 К. Максимальная доля расплавленной связки в конечном продукте составляет 62% мас. Высокое содержание расплавленной связки позволяет увеличить пластичность синтезированного продукта и спрессовать его до беспористого состояния. На основе результатов термодинамического анализа выбраны составы экзотермических смесей для получения керамических композитов.

Изучено влияние содержания связки на плотность и микроструктуру СВС-композитов. Показано, что при содержании керамической связкой (CrB) от 10 до 50 мас.% остаточной пористостью композитов менее 1%, а размер частиц ZrB_2 уменьшается от 10 до 0,3 мкм.

Определены физико-механические характеристики керамических композитов. Показано, что с ростом содержания керамической связки от 20 до 60 мас.% твердость керамического композита $\text{ZrB}_2 + x\text{CrB}$ по Виккерсу уменьшается от 2800 до 2300 кг/мм². Предел прочности при изгибе составляет 380–400 МПа.

Из полученного композита $\text{ZrB}_2\text{--}30\text{CrB}$ изготовлены неперетачиваемые режущие пластины, предназначенные для обработки высокотвердых материалов и закаленных сталей. Испытания режущих пластин показали их высокую

износостойкость при обработке подшипниковой стали твердостью 64 HRC. Износостойкость керамических резцов превышает износостойкость твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

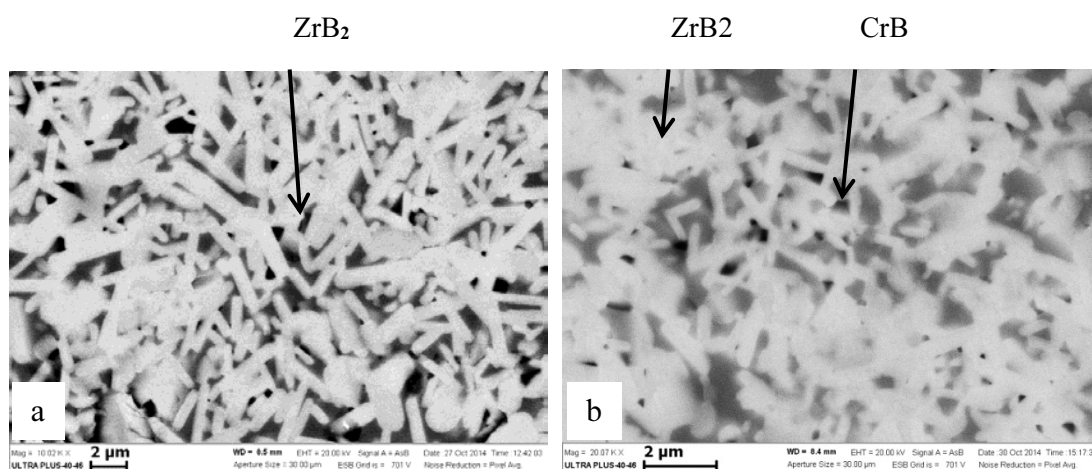


Рис. 1. Микроструктура СВС-композигов ZrB_2+xCrB : (а) 20; (б) 40 % мас. CrB.

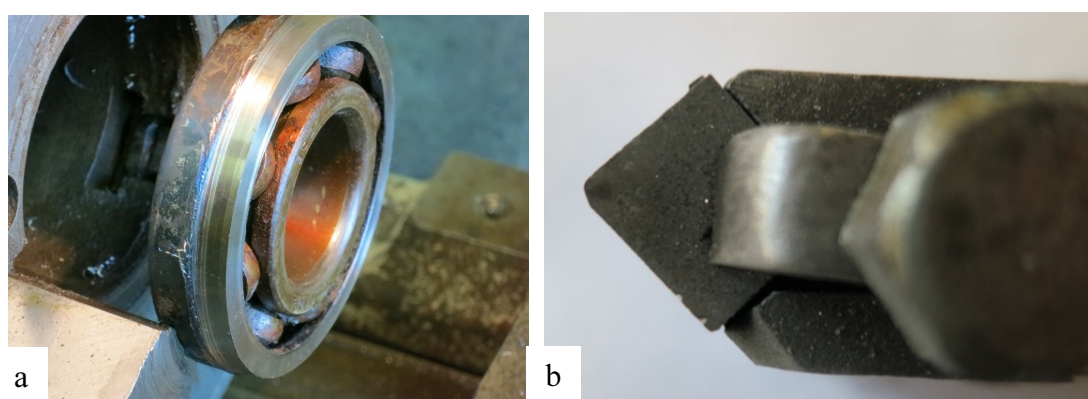


Рис. 2. Фотографии обрабатываемого материала (а) и режущего инструмента (б), оснащенного неперетачиваемой пластиной из керамического композита $ZrB_2 + 30CrB$.

КИНЕТИКА ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ta–C ПРИ ЭЛЕКТРОТЕПЛОМ ВЗРЫВЕ

В.А. Щербаков, А.В. Щербаков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси тантал-сажа при электротепловом взрыве (ЭТВ) под давлением. На рис. 1 представлены термограммы ЭТВ смеси тантал-сажа. Видно, что увеличение электрического напряжения (U) приводит к уменьшению времени и температуры воспламенения. Критическое напряжение, при котором воспламенение реакционной смеси не происходит, составляет 4 В.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости нагрева образца в ходе ЭТВ. Видно, что увеличение температуры на 300–500 К выше температуры воспламенения приводит к резкому росту (на два порядка) скорости нагрева, а затем она остается практически постоянной до максимальной температуры нагрева.

На рис. 3а представлена микроструктура TaC, полученного в режиме ЭТВ ($P = 96$ МПа и $U = 8$ В). Видно, что конечный продукт содержит частиц TaC, значительно отличающиеся по размеру: TaC(1) – 0,5, а TaC(2) – 5 мкм. Последние образуют в конечном продукте полые сферы размером 10–15 мкм. На поверхности частиц TaC(2) присутствуют следы оксида тантала (TaO) (рис. 3б).

Исследование продуктов взаимодействия, полученных под критическими условиями в отсутствие ЭТВ (рис. 3д, е) показало, что существенное влияние оказывает массоперенос тантала и углерода через газовую фазу в виде оксидов углерода и тантала. Предложен многостадийный механизм формирования конечного продукта в ходе ЭТВ с участием газовой фазы. На первой стадии протекает реакция: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (1). На второй стадии оксид углерода взаимодействует с избытком тантала, образуя на его поверхности твердый Ta₂C и газообразный оксид тантала по реакции: $3Ta + CO \rightarrow Ta_2C$ (тв) + TaO (газ) (2). На этой стадии осуществляется массоперенос тантала через газовую фазу, что приводит к формированию полых сфер. Этот механизм подтверждается результатами микроструктурного анализа (рис. 3с). На третьей стадии на поверхности частиц сажи происходит восстановление оксида тантала и образование карбида тантала по реакции: $TaO + 2C \rightarrow TaC$ (тв) + CO (3). Карбид тантала формируется на поверхности частиц сажи в виде наночастиц и нанослоев с характерным размером 10 нм (рис. 3д). Оксид углерода вновь вступает во взаимодействие с танталом. Таким образом, складывается замкнутый цикл массопереноса углерода и тантала через газовую фазу.

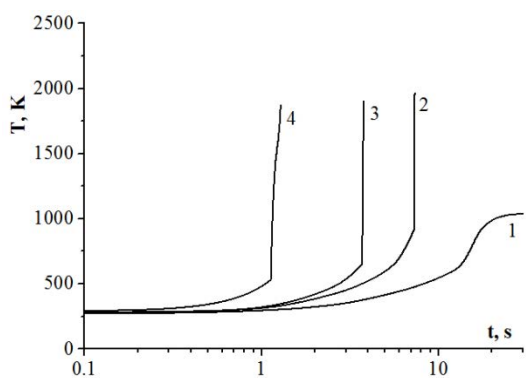


Рис. 1. Термограммы ЭТВ, полученные при $P = 96$ МПа и U (В): 3 (1); 4 (2); 6 (3); 10 (4).

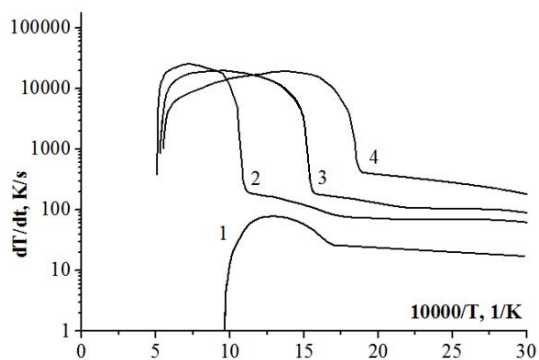


Рис. 2. Температурные зависимости скорости нагрева, полученные $P = 96$ МПа и U (В): 3 (1); 4 (2); 6 (3); 10 (4).

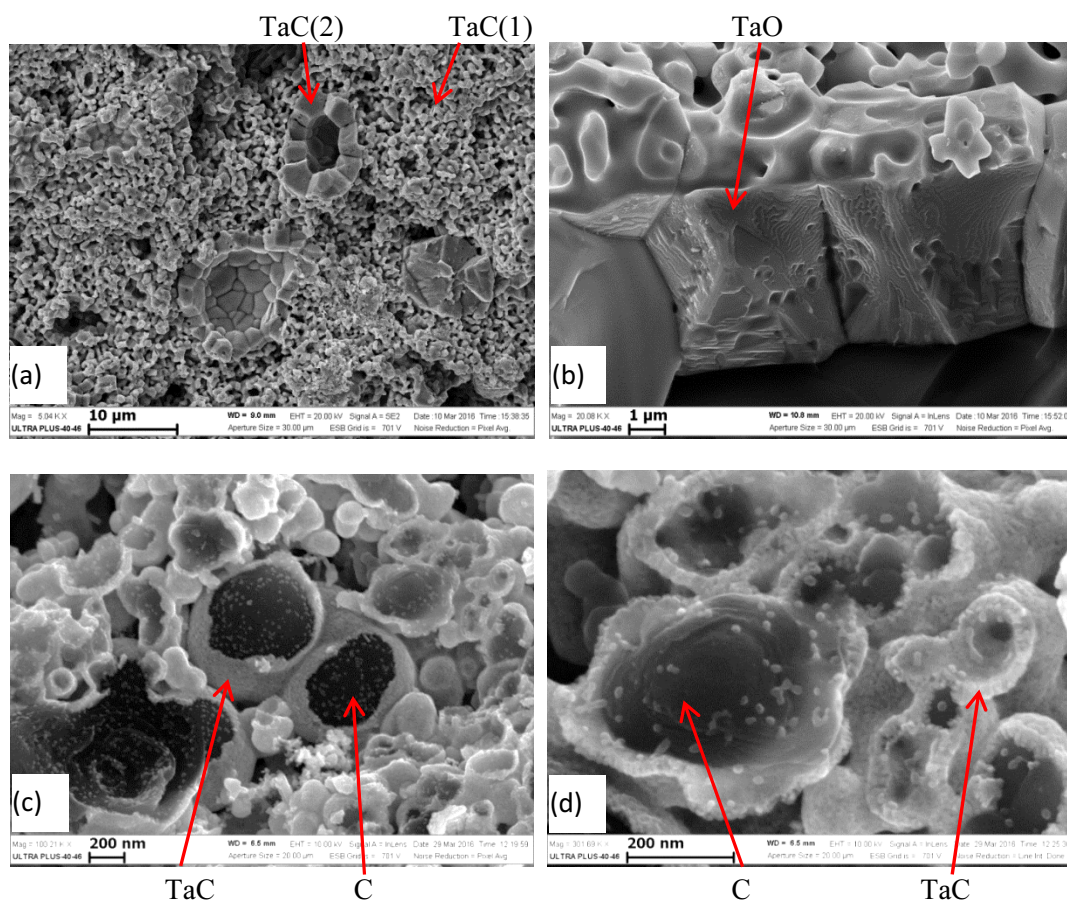


Рис. 3. Микроструктура TaC (*a,b*), полученного в режиме ЭТВ ($P = 96$ МПа и $U = 8$ В) и продукта взаимодействия (*c,d*), полученного при критических условиях (нагрев образца в течение 10 с при $P = 96$ МПа и $U = 4$ В).

КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti–C ПРИ ЭЛЕКТРОТЕПЛОМ ВЗРЫВЕ

В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, С.А. Бостанджиян

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия

e- mail: vladimir@ism.ac.ru

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики и механизма высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси титан-сажа при электротеплом взрыве (ЭТВ) под давлением. На основе измерения тепловых и электрических параметров проведена диагностика режимов экзотермического взаимодействия. Изучено влияние скорости электрического нагрева исследуемого образца на параметры ЭТВ (рис. 1). Критическое напряжение, при котором осуществляется ЭТВ, составляет 3В. Показано, что при низкой скорости нагрева взаимодействие происходит в режиме теплового взрыва, а при высокой – в режиме теплового пробоя. В первом случае образец нагревается квазиоднородно, а во втором – существенно не однородно. Установлено, что увеличение электрического напряжения приводит к уменьшению времени и температуры воспламенения.

Получены экспериментальные зависимости кинетики высокотемпературного взаимодействия в порошковых смесях титан-сажа при ЭТВ (рис. 2). Показано, что максимальная мощность химического тепловыделения достигается в интервале температур 700–1000К, что значительно ниже температуры плавления титана. Это указывает на то, что в широком интервале изменения глубины превращения реализуется механизм твердофазного взаимодействия. Как видно из представленных данных, при температуре выше температуры плавления титана увеличение скорости нагрева не происходит (рис. 2).

На рис. 3 представлена микроструктура продуктов взаимодействия, сформировавшихся на стадии предвзрывного нагрева. Видно, что в исходных частицах титана образовался продукт, состоящий из ядра и оболочки. Ядро – твердый раствор углерода в титане ($TiC_{0.1}$), а оболочка толщиной 1–2 мкм – карбид титана (TiC). В ходе экзотермического взаимодействия увеличивается толщина оболочки и содержание углерода в ядре. При температуре плавления титана глубина превращения составляет 50–60%. Плавление ядра не приводит к росту мощности тепловыделения, так как образовавшаяся жидкая фаза представляет собой насыщенный расплав углерода в титане. Большая часть жидкой фазы находится в оболочке, которая препятствует ее растеканию. Следует отметить, что образование карбида титана сопровождается появлением в оболочке многочисленных микропор. Это обусловлено возникновением в оболочке растягивающих напряжений, так как плотность карбида титана выше плотности титана. Уменьшение объема приводит к растяжению оболочки и появлению микропор. Образование микропор в оболочке (нарушение сплошности) обеспечивает высокую скорость массопереноса углерода. Этим можно объяснить

высокую скорость экзотермического взаимодействия и слабое его торможение конечным продуктом.

Показано, что синтез карбида титана происходит не только на частицах титана, но и сажи. На поверхности частиц сажи хорошо видны как отдельные частицы размером 10–20 нм, так и сформировавшиеся из них на поверхности сажи слои карбида титана. Это указывает на осуществление переноса реагентов через газовую фазу.

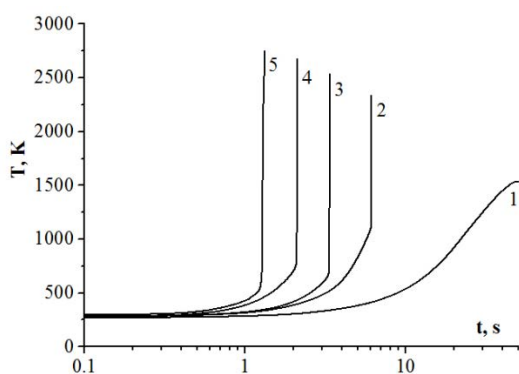


Рис. 1. Термограммы ЭТВ, полученные при $P = 48$ МПа и U (В): 3 (1); 5 (2); 7 (3); 9 (4); 11 (5).

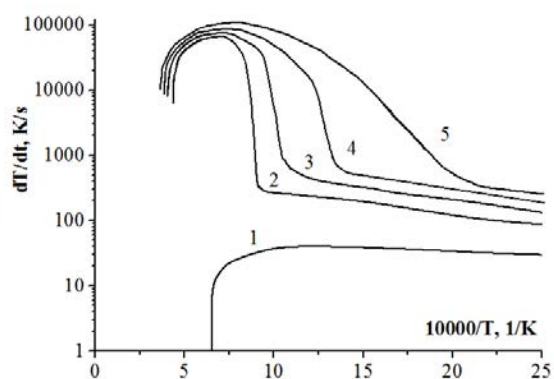


Рис. 2. Температурные зависимости скорости нагрева, полученные при $P = 48$ МПа и U (В): 3 (1); 5 (2); 7 (3); 9 (4); 11 (5).

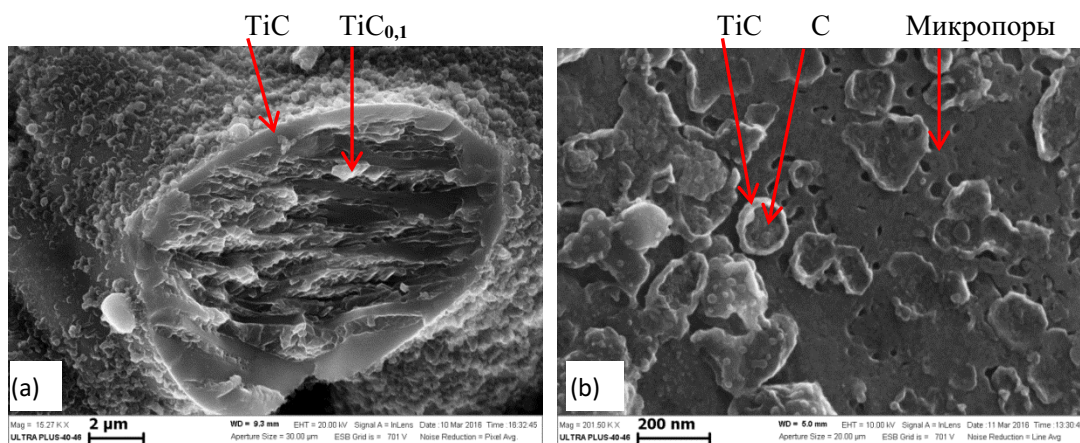


Рис. 3. Микроструктура продуктов взаимодействия, сформировавшаяся на стадии предвзрывного нагрева образца в течение 10 секунд при $P = 48$ МПа и $U = 3$ В. (a) – скол, (b) - поверхность частицы титана.

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЛАВОВ

В.И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской Академии Наук, Черноголовка, Россия

e-mail: yukh@ism.ac.ru

Одним из наиболее перспективных направлений в исследовании СВС-процессов является СВС-металлургия [1, 2]. В СВС-металлургии для синтеза тугоплавких неорганических материалов используют высокоэкзотермические смеси термитного типа. Такие смеси способны гореть, а температура их горения может превышать 3000°C , что позволяет получать широкий спектр тугоплавких материалов в литом виде. В докладе приведен обзор основных результатов, полученных к настоящему времени в исследованиях СВС-металлургии композиционных материалов и сплавов, таких как

- высокотвердые износостойкие сплавы на основе карбидов хрома и титана
- жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов никеля и титана, силицидов ниобия и молибдена
- высокопрочные оксидные растворы и оксинитридные материалы на основе корунда
- высокоактивные каталитические полиметаллические сплавы на основе никеля и кобальта со структурой Рэнея
- слоевые композиционные материалы сталь-твердый сплав, титан-твердый сплав, сталь-корунд

Для синтеза этой группы материалов используют многокомпонентные смеси оксидов с активными восстановителями (Al, Mg, Ca и др.) и неметаллами (C, B, Si и др.). В ряде случаев, компонентами исходных смесей являются металлы, например, Ti, Hf, Ta, La, Y и др.

Феноменологические исследования показали, что процесс СВС-металлургии протекает стадийно. Можно выделить 3 последовательные стадии. На первой стадии происходит горение, продуктом которого является двухфазный расплав. На второй стадии под действием гравитации осуществляется сепарация металлической и оксидной фаз. На третьей стадии продукты горения остывают и кристаллизуются. Как правило, целевым продуктом является металлический, реже – оксидный.

На 1-ой стадии в волне горения протекает химическое превращение исходной смеси в высокотемпературный двухфазный расплав продуктов горения. Побочными продуктами являются газовая фаза и диспергат, рис. 1.

Основными проблемами на этой стадии является управление полнотой восстановления оксидов, а также конкуренцией в этом процессе металлических реагентов и неметаллов. В ряде случаев энергетика исходных смесей

недостаточна для реализации процесса горения, например при получении жаропрочных сплавов на основе TiAl. В этом случае в исходный состав вводят энергетическую добавку (CaO_2/Al) [3].

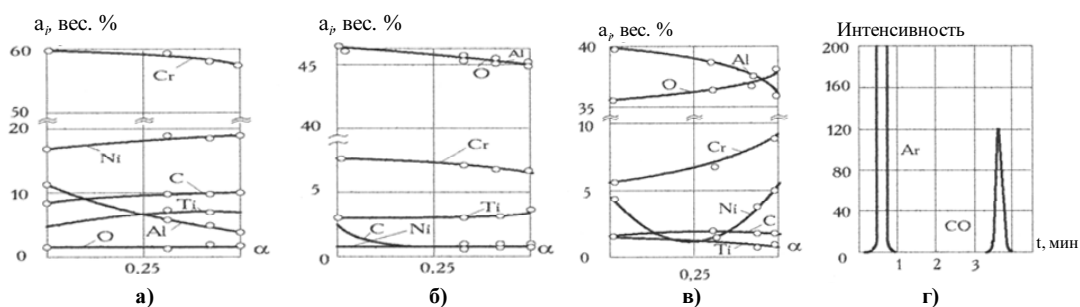


Рис.1. Химический состав конечных продуктов горения смеси $\text{CrO}_3\text{--TiO}_2\text{--NiO--Al--C} + \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$: а) металлический слой; б) оксидный слой; в) «диспергат»; г) газовая фаза.

На второй стадии СВС-металлургии для повышения полноты гравитационной сепарации металлической и оксидного продуктов синтез проводят в центробежных установках под воздействием перегрузки, вводят флюсы, понижающие вязкость и используют комбинированные восстановители для понижения плотности оксидного расплава. Эти же параметры являются эффективными на 3-ей стадии СВС-металлургии, для формирования беспористых отливок, оформления их в форме стержней и изделий сложной формы.

Прочные сплавы и композиционные материалы могут быть использованы для изготовления изделий. Хрупкие материалы на основе карбидов, боридов, силицидов, оксидов и др. измельчают в дезинтеграторах и классифицируют. Измельченные материалы являются сырьем для различных задач порошковой металлургии. В последнее время совместно с МИСиС и Индустриальным партнером ОАО «Композит» разработан вариант получения гранулированных жаропрочных сплавов для аддитивных 2D и 3D технологий, включающий (1) синтез ЖС методом центробежного СВС-литья; (2) вакуумный индукционный переплав слитков и получение массивного электрода для распыления; (3) получение гранул сферической формы методом центробежного распыления.

- [1] Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: Новые направления и задачи. *Изв. Вузов. Цветная металлургия*, 2006, №5, сс. 62–78.
- [2] Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид. Получение литых сплавов на основе алюминидов титана методом центробежного СВС. *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. № 8. сс. 934–940.
- [3] V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid, N.V. Sachkova and T.I. Ignatieva. Formation of composition, macro- and microstructures of SHS cast composite materials based on carbides with an intermetallic binder, *Int. J. SHS*, 2004, v. 13, no. 1, pp. 23–30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ГОРЕНИЕ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОГЕНЕРАТОРА.

Л.С. Яновский^{1,2}, И.С. Аверьков¹, А.В. Байков^{1,2}, С.О. Дорофеев²,
А.Ф. Жолудев², М.Б. Кислов², В.А. Струнин², Е.В. Суриков¹,
П.Д. Токталиев^{1,2}, А.В. Шиховцев²

¹Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: baykov@ciam.ru

В современной технике широкое применение находят низкотемпературные газогенераторы, работающие на твердом топливе. Они используются в качестве автономных источников газа в транспортной энергетике и в ряде других областей [1, 2]. Основное требование к низкотемпературным газогенераторам – обеспечить подачу требуемого расхода газа с заданной температурой и давлением.

При создании таких газогенераторов, в ряде случаев требуется, увеличить скорость горения твердого топлива, для того чтобы увеличить расход получаемого газа, без изменения размеров газогенератора. Одним из возможных способов увеличения скорости горения твердого топлива является переход к использованию составов, содержащих мелкодисперсные фракции твердого окислителя. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при создании РДТТ [3], но как показала практика, не оправдал себя при попытках его использования в низкотемпературных твердотопливных газогенераторах. Для исследования влияния дисперсности окислителя на скорость горения твердого топлива, в условиях низкотемпературного газогенератора, были поставлены специальные эксперименты по сжиганию образцов модельного твердого топлива, состоящего из хлорнокислого аммония и полиэтилена. Было установлено, что в составах, содержащих большое количество полиэтилена (до 40% масс.), применение мелкодисперсных фракций окислителя не оказывает заметного влияния на скорость горения. Но в составах с содержанием полиэтилена на уровне 12–15%, переход к использованию мелкодисперсных фракций увеличивает скорость горения примерно в 1,4 раза. В докладе приводятся результаты экспериментов по сжиганию образцов твердого топлива в бомбе высокого давления и в стендовых образцах низкотемпературных газогенераторов, предлагаются схемы организации рабочего процесса, позволяющие поддерживать заданную температуру выходящих газов в газогенераторе. Излагаются основные положения методики расчета режима горения твердого топлива, которая позволяет учитывать дисперсность применяемого окислителя, массовую долю твердого горючего и влияние дополнительных мероприятий, по поддержанию заданной температуры газов. Ввиду большой сложности рассматриваемых процессов, для решения задачи об определении параметров режима горения твердого топлива используется метод последовательных приближений [4], в котором результаты расчетов первого этапа, проводимые по базовой модели горения, на последующих этапах

дополняются расчетами детальной кинетики процесса горения и многомерными расчетами гидродинамики течения продуктов сгорания в камере газогенератора. Предлагаемая расчетная методика основана на использовании двухзонной модели горения твердого топлива [5], применяемой на всех этапах расчета.

- [1] Шандаков В.А., Жарков А.С., Стрельников В.Н. и др. *Физико-химические основы создания элементов снаряжения низкотемпературных газогенераторов различного назначения*, М.: Физматлит. 2011. 152 с.
- [2] Петренко В.И., Соколовский М.И., Зыков Г.А. и др. *Управляемые энергетические установки на твердом ракетном топливе*, М.: Машиностроение. 2003. 464 с.
- [3] Решетников С.М., Решетников И.С. *Анатомия горения*, М.: НГСС (Нефтегазсофтсервис). 2014. 247 с.
- [4] Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. *Проблемы гидродинамики и их математические модели*, М.: Наука. 1973. 416 с.
- [5] Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*, М.: Наука. 1996. 223 с.

ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СВС МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Zr-B-(Si)-(N)

И.В. Яцук, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, М.В. Лемешева,
Е.А. Левашов, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Москва, Россия

e-mail: ivansvoy@mail.ru

Композиционная керамика на основе ZrB_2 является весьма перспективным материалом для изготовления различных узлов и деталей современной авиационной и ракетно-космической техники. Покрытия, в структуре которых присутствует ZrB_2 , также могут выступать в качестве эффективных защитных поверхностей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Прежде всего, это связано с высокой температурой плавления [1], повышенной жаростойкостью, высокими твердостью, электро- и теплопроводностью, химической стойкостью, термостойкостью и относительно низкой плотностью ($\sim 6 \text{ г/см}^3$) [2]. Кремний в составе покрытий способствует увеличению жаростойкости за счет формирования тонкого плотного диффузионно-барьерного слоя оксида SiO_2 , эффективного при температурах свыше 1000°C . Наличие в составе бора способствует образованию B_2O_3 , способного залечивать трещины, образующиеся в оксидных слоях ZrO_2 и SiO_2 при температурах до 1000°C . Азот способствует повышению механических свойств покрытий, в первую очередь твердости и модуля упругости [3].

Одним из перспективных методов осаждения жаростойких покрытий является магнетронное распыление композиционных мишеней-катодов на основе боридов и силицидов Zr, содержащих все необходимые элементы в заданном соотношении. Получение таких многокомпонентных мишеней возможно с использованием прогрессивной технологии силового СВС-компактирования [4].

Целью данной работы являлось изучение структуры, механических и трибологических свойств, а также жаростойкости покрытий Zr-B-(Si)-(N) .

Компактные мишени-катоды были получены по технологии силового СВС-компактирования. Всего было синтезировано 3 мишени-катады: состав 1 рассчитывался в предположении полного химического взаимодействия Zr с B и образованием 80% ZrB_2 , а также 20% свободного Si. Состав 2 рассчитывался в предположении образования ZrB_2 и ZrSi_2 в соотношении 1 : 1. Состав 3 – на образование 100% фазы ZrB_2 . В работе была исследована их микроструктура и некоторые свойства: пористость и твердость. Для нанесения покрытий был использован метод магнетронного распыления СВС-мишеней в атмосфере Ar, N_2 и смеси Ar–15% N_2 . Для оценки кинетики окисления были проведены отжики покрытий на воздухе в температурном интервале $700\text{--}1400^\circ\text{C}$. Также была исследована микроструктура и фазовый состав покрытий до и после отжигов.

Полученные СВС мишени-катоды характеризуются высокой твердостью (до 14,2 ГПа) и низкой остаточной пористостью (не более 5,8 %). Основными структурными составляющими продуктов синтеза составов 1 и 2 являются фазы ZrB_2 и $ZrSi_2$, в структуре образцов состава 1 также присутствует Si. Продукты синтеза состава 3 представлены ZrB_2 и незначительным количеством борида ZrB_{12} . Микроструктура покрытий $Zr-B-(Si)$ представлена нанокристаллитами гексагонального ZrB_2 размером 1–3 нм и аморфным кремнием. Азотосодержащие покрытия имеют аморфную структуру. Покрытия $Zr-B-(N)$ обладают относительно низкой жаростойкостью (до 700°C), но высокими механическими свойствами: твердость покрытия $Zr-B$ составляет 37 ГПа, а модуль упругости 409 ГПа. В свою очередь, покрытия $Zr-B-Si$ обладают высокой жаростойкостью и устойчивы к окислению вплоть до 1400°C включительно, но при этом обладают меньшей твердостью (до 21 ГПа) и более низкими значениями модуля упругости (до 270 ГПа).

- [1] K. Upadhyay, J.-M. Yang, W.P. Hoffman, Materials for ultrahigh temperature structural applications, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76 (12) (1997) 51–56.
- [2] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, G. Cao, Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense $ZrB_2-ZrC-SiC$ composites, *Mater. Lett.* 62 (2008) 432–435.
- [3] H. Holzschuh, Deposition of Ti-B-N (single and multilayer) and Zr-B-N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 92–98.
- [4] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo-Si-B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6541–6552.

Author Index

Alymov M. I.	1, 3	Maznoy A.S.	30
Andreev D.E.	15, 17, 26, 36	Minaev S.S.	13
Anikin Yu.A.	38	Moskovskih D.O.	46
Aslamazashvili Z.	32	Mukasyan A.S.	42, 44, 46
Babul T.	5	Nepapushev A.A.	41
Başağ S.P.	48	Odawara O.	11
Borsch V.N.	7	Oniashvili G.	32
Bozhko S.A.	34	Pogozhev Yu.S.	26, 36
Dement'eva I.M.	7	Poladashvili M.	32
Deribas A.A.	3	Rogachev A.S.	41, 44, 46
Derin B.	17	Roslyakov S.I.	44
Fortova S.V.	9	Sachkova N.V.	15
Fursenko R.V.	13	Sanin V.N.	15, 17, 26, 34, 36
Golosov E.V.	34	Sanin V.V.	38
Gordopolova I.S.	3	Shepelev V.V.	9
Gubarevich A.V.	11	Shkodich N.F.	41
Gubernov V.V.	13	Sentyurina Zh.A.	26, 36
Ikornikov D.M.	15, 17, 34, 36	Shchukin A.S.	19
Jeleńkowski J.	5	Shuck C.E.	42
Jungová M.	50	Tarasov A.B.	44, 46
Kamynina O.K.	19	Tavadze G.	32
Karpov M.I.	36	Timofeev A.N.	26
Kata D.	21	Trusov G.V.	44, 46
Kharatyan S.L.	22	Turan A.	48
Khvadagiani A.	32	Vadchenko S.G.	19, 41
Klyucharev V.V.	24	Vrel D.	186
Klyuchareva S.V.	24	Yücel O.	48
Kolobov Yu.R.	34	Yukhvid V.I.	15, 17, 26, 34, 36, 38
Kovalev I.D.	19, 41	Utkin P.S.	9
Kurbatkina V.V.	26	Wada H.	11
Kurdyumov V.N.	13		
Levashov E.A.	26, 28, 36, 40		
Liu N.	50		
Logacheva A.I.	26		

Zaitsev A.A.	26	Еремин А.В.	132, 134
Zakharov G.	32	Жидков М.В.	141
Zeman S.	50	Жолудев А.Ф.	212
Абрамов С.К.	52	Зайченко А.Ю.	107, 169
Аверьков И.С.	212	Замулаева Е.И.	88, 136
Азатян В.В.	52, 52	Зарко В.Е.	90
Акопджанян Т.Г.	80	Захаров В.В.	91
Алдушин А.П.	55	Зеленский В.А.	57
Алексеев А.А.	190	Зелепугин С.А.	93
Алигожина К.А.	115	Зиатдинов М.Х.	95
Алымов М.И.	57, 58, 173, 190	Зюзин И.Н.	91
Амосов А.П.	60	Иванова О.В.	93
Аронин А.А.	165	Ивлева Т.П.	173
Арутюнов В.С.	62, 151	Игнатъева Т.И.	77
Ассовский И.Г.	64	Ильичев А.В.	171
Байков А.В.	212	Исмагилов З.Р.	97, 99
Баринев В.Ю.	67, 69, 71, 73	Карпов А.В.	101
Баринев Ю.Н.	77	Керсон И.А.	60
Баринова Т.В.	75, 77	Кирдяшкин А.И.	103, 143, 149
Басевич В.Я.	195	Кириханцев-Корнеев Ф.В.	88, 214
Бичуров Г.В.	60	Киселев С.П.	105
Бодян А.Г.	138	Кислов В.М.	107
Борисов А.А.	151	Кислов М.Б.	212
Боровинская И.П.	75, 77, 79, 80	Климчук Е.Г.	109, 111, 113
Бостанджиян В.А.	171	Князева А.Г.	90, 115, 117
Бостанджиян С.А.	208	Коваленко Л.В.	57
Боярченко О.Д.	186, 188	Ковалев Д.Ю.	120, 138, 154, 158
Буравова С.Н.	82	Ковалев И.Д.	58, 77, 186, 188
Ваганов В.Е.	188	Коваль Н.Н.	141
Вадченко С.Г.	58, 67, 101, 165	Колесникова Ю.Ю.	107
Габбасов Р.М.	103	Колобов Ю.Р.	141
Гаврилова А.А.	99	Кондаков А.А.	118
Галахов А.В.	57	Кондратьева Л.А.	60
Гильберт С.В.	67	Коновалихин С.В.	120
Глазов С.В.	107	Корсунский Б.Л.	91, 171
Голобоков Н.Н.	141	Костин С.В.	128, 130
Грачев В.В.	118	Кочетков Р.А.	175, 177, 179
Грядунев А.Н.	204	Кочетов Н.А.	122, 142, 153, 154
Гуськов М.С.	162	Крайнов А.Ю.	124, 126, 156
Гуляев П.Ю.	84	Кривенков А.О.	162
Гущин А.Н.	143	Кришеник П.М.	128, 130, 199, 201
Долматов А.В.	86		
Дорофеенко С.О.	212		

Крыжанов М.В.	131	Подлесный Д.Н.	107, 169
Крюков Д.Б.	162	Полухин А.А.	105
Кудинов В.А.	132, 134	Пономарев В.И.	120
Кудинов И. В.	132, 134	Порязов В.А.	156
Кудряшов А.Е.	136, 139	Потанин А.Ю.	139, 142, 154, 148
Курбаткина В.В.	138, 147, 153	Потемкин Г.В.	141
Кустова Л.В.	171	Прокопенко В.М.	52
Левашов Е.А.	88, 136, 138, 139, 142, 147, 153, 154, 158, 214	Просвянюк В.В.	67
Лебедев Д.Н.	139	Рабинович О.С.	160
Лемешева М.В.	214	Рахимова А.Ж.	138
Лемперт Д.Б.	91	Рогачев А.С.	165
Левакова О.К.	141	Рогачев С.А.	199
Лигачев А.Е.	141	Розен А.Е.	162
Линде А.В.	118	Ряшин Н.С.	105
Литовченко Н.В.	142	Савченко В.И.	62
Логинова М.В.	193	Сайков И.В.	58
Лорян В.Э.	191	Сайханов М.Б.	167
Мазной А.С.	143	Саламатов В.Г.	103
Максимов Ю.М.	103, 141, 145, 197	Салганский Е.А.	107, 169
Малиновский А.И.	160	Салганская М.В.	169
Манакова О.С.	147	Самойленко Н.Г.	171
Мансуров З.А.	148	Сачкова Н.В.	80, 186
Марков А.А.	69	Седов И.В.	62
Марута К.	149	Сеплярский Б.С.	122, 173, 175, 177, 179
Медведев С.Н.	195	Сироткин Ф.В.	149
Мержанов А.Г.	54	Ситников А.А.	193
Милюкова И.В.	86	Скребков О.В.	181
Минаев С.С.	149	Соболев С.Л.	183
Моисеева К.М.	124, 126	Стефанюк Е.В.	134
Мокрушин В.А.	86	Столин А.М.	185
Никитин А.В.	62, 151	Струнин В.А.	212
Озерковская Н.И.	201	Студеникин И.А.	118
Орлов В.М.	131	Сычев А.Е.	98, 101, 188
Парахонский А.Л.	111	Суворов И.С.	67
Пахило-Дарьял И.О.	190	Суриков Е.В.	212
Пацера Е.И.	138, 153	Тарасов А.Г.	113
Первухина О.Л.	162	Тарасов О.Д.	190
Петухов В.А.	52	Тересов А.Д.	141
Пилипенко Е.Н.	107	Тихомиров С.А.	190
Погожев Ю.С.	136, 142, 154	Трегубова И.В.	57
		Трошин К.Я.	151
		Токталиев П.Д.	212

Уваров В.И.	191	Шикина Н.В.	97, 99
Уваров С.В.	191	Шиховцев А.В.	212
Умаров Л.М.	69	Шкадинский К.Г.	128, 199, 201
Филимонов И.А.	69	Шмелев В.М.	62
Филимонов В.Ю.	193	Шу Юаньцзе	91
Финаева Ю.Н.	171	Щербаков А.В.	206, 208
Фролов С.М.	195	Щербаков В.А.	71, 73, 204, 206, 208
Фролов Ф.С.	195	Щукин А.С.	67, 77, 101, 188
Фурсенко Р.В.	149	Штанский Д.В.	214
Хренов Д.С.	186, 188	Юхвид В.И.	210
Чемагина Е.А.	80	Яковлев В.И.	193
Чуканов Н.В.	91	Яновский Л.С.	212
Чугунов С.Н.	162	Яцюк И.В.	154, 214
Чухломина Л.Н.	197	Яшник С.А.	97



Fund for Infrastructure and Educational Programs

The Fund for Infrastructure and Educational Programs was founded during the reorganization of the Russian Corporation of Nanotechnologies. It stimulates nanotechnology infrastructure building to support innovation in the country. The Fund for Infrastructure and Educational Programs primarily focuses its activity in these areas:

- Formation of infrastructure for nanotechnology
- Development of human resources for the nanoindustry
- Market development for nanotechnology products
- Improvement of the legislative framework for innovation
- Standardization and certification of nanoproducts and evaluation of their safety
- Refinements in metrology
- Popularization of nanotechnology and nano-enabled products.

The highest governing body of the fund is its Supervisory Council, which is chaired by Deputy Minister of Education and Science of the Russian Federation Alexey Ponomarev. In accordance with the charter of the fund, the council determines priorities for its activities, establishes its strategies, and sets its budget.

The Management Committee is the fund's collegial executive body. It is chaired by RUSNANO CEO [Anatoly Chubais](#). [Andrey Svinarenko](#) is CEO of the Fund for Infrastructure and Educational Programs.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

III Международная конференция

**«Неизотермические явления и процессы: от теории теплового
взрыва к структурной макрокинетике»**

К 85-летию со дня рождения академика А.Г. Мержанова

Черноголовка, ИСМАН — 2016 г.— 232 с.

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

ISBN 978-5-9903212-3-6



9 785990 321236