

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
ИМ. А. Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИСМАН)

---

# ЕЖЕГОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИСМАН

ИСМАН, 14–15 марта 2018 года

## ЕЖЕГОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ИСМАН

ИСМАН, 14–15 марта 2018 года

Организационный комитет

Председатель:

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

Секретарь:

Камынина О. К. — к.ф.-м.н.

Члены оргкомитета:

Азатян В. В., д.х.н., член-корр. РАН

Алдушин А. П., д.ф.-м.н.

Боровинская И. П., д.х.н.

Борщ В. Н., к.х.н.

Бузник В. М., д.х.н., академик

Вадченко С. Г., к.ф.-м.н.

Грачев В. В., к.ф.-м.н.

Капустин Р. Д., к.т.н.

Карпов М. И., д.т.н., член-корр. РАН

Ковалев Д. Ю., к.т.н.

Колобов Ю. Р., д.ф.-м.н.

Кришеник П. М., д.ф.-м.н.

Рогачев А. С., д.ф.-м.н.

Санин В. Н., д.т.н.

Сеплярский Б. С., к.ф.-м.н.

Сычев А. Е., к.т.н.

Чепайкин Е. Г., к.х.н.

Шкадинский К. Г., д.ф.-м.н.

Щербаков В. А., д.ф.-м.н.

Юхвид В. И., д.т.н.

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

## ПРЕДЕЛЫ ЭСТАФЕТНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТВЕРДОГО ПЛАМЕНИ ПРИ ЛУЧИСТОЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

А.П. Алдушин\*

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

\*[analdushin@mail.ru](mailto:analdushin@mail.ru)

Традиционное описание распространения твердого пламени основывается на предположении о тепловой гомогенности прессованных конденсированных смесей, использующихся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Обоснованием такого приближения является сильное неравенство между контролируемой диффузией скоростью тепловыделения и скоростью тепловой релаксации в плотно спрессованных смесях. Экспериментальные исследования показали, что в некоторых случаях, тепловая однородность реагирующей среды может нарушаться, что проявляется в наблюдаемом на прецессионной видеосъемке отрыве температуры реагирующего микрообъема от температуры окружающих частиц. Данные наблюдения послужили отправной точкой для создания концепции эстафетного механизма горения СВС систем. В отличие от теплопроводностного механизма передачи тепла с непрерывным распределением температуры по частицам среды, эстафетный механизм предполагает дискретное поле температуры в реагирующей системе. Теоретические исследования модели эстафетного горения выполнены в работах А.Г. Мержанова с сотрудниками [1]. Убедительным экспериментальным доказательством реальности эстафетного механизма распространения твердого пламени являются работы С.Г. Вадченко [2, 3], показавшего возможность самораспространения процесса горения в слоевой системе из реакционно способных дисков, разделенных газовым зазором (рис. 1). В качестве горючих элементов использовались тонкие диски из спрессованной смеси порошков ( $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ). После инициирования реакции в одном из дисков пламя распространялось по всей слоевой системе при условии, что расстояние между дисками не превышало некоторого критического значения. Эксперименты проводились в различных газовых атмосферах, включая условия близкие к вакууму. Последнее указывает, что основной вклад в передаче теплового импульса от диска к диску принадлежит излучению.

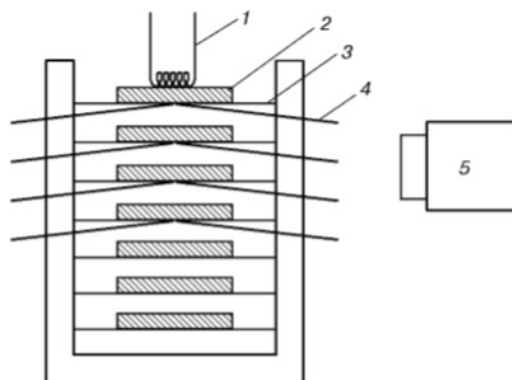


Рисунок 1. Схема эксперимента, иллюстрирующего эстафетный режим горения: 1 – поджигающая спираль; 2 – диски из спрессованной смеси порошков ( $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ); 3 – проволочные держатели; 4 – термопары; 5 – видеокамера [3].

В настоящей работе исследуется вопрос о пределе горения рассматриваемой слоевой системы при эстафетном механизме передачи поджигающего импульса посредством радиации. Как показано Я.Б. Зельдовичем [4], возникновение предела горения обусловлено положительной обратной связью между интенсивностью потерь тепла и скоростью тепловыделения. При горении сплошных образцов потери тепла осуществляются через боковую поверхность. В рассматриваемом случае слоевой системы из тонких дисков толщиной  $\delta \sim 100\ \mu\text{m}$ , площадь боковой поверхности мала и потерями тепла по этому маршруту можно пренебречь. Основным источником потери энергии в слоевой системе является излучение через боковую поверхность зазора, которое безвозвратно уходит из системы (рис. 2).

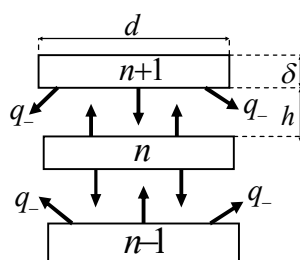


Рисунок 2. Потоки излучения через боковые границы зазора ( $q_-$ ) являются основным источником потерь энергии при эстафетном режиме горения слоевой системы.

Отношение лучистой энергии, поглощаемого диском  $n$  к полной энергии, излучаемой соседним диском определяется коэффициентом облученности  $\varphi$ . Для соосных дисков с одинаковым диаметром  $d$  и зазором  $h$  величина  $\varphi$  определяется выражением [5]:

$$(1) \quad \varphi = [\sqrt{1 + (h/d)^2} - h/d]^2.$$

С учетом этого фактора тепловой баланс диска  $n$  в слоевой системе следует записать в виде:

$$(2) \quad c\rho V \frac{dT_n}{dt} = QV \frac{d\eta_n}{dt} + \sigma_{ef} S(\varphi T_{n-1}^4 - T_n^4) + \sigma_{ef} S(\varphi T_{n+1}^4 - T_n^4)$$

Кинетика выгорания диска записывается в стандартном виде

$$(3) \quad \frac{d\eta_n}{dt} = K(T_n) f(\eta_n), \quad K(T_n) = k_0 \exp(-E/RT).$$

Здесь  $t$  – время,  $T_n, \eta_n$  – температура и глубина выгорания диска  $n$ ;  $V, S, \delta$  – объем, сечение и толщина диска;  $Q$  – тепловой эффект на единицу объема,  $c, \rho$  – теплоемкость и плотность,  $\sigma_{ef}$  – эффективный коэффициент излучения поверхности диска,  $K, k_0, E$  – константа скорости, предэкспонент и энергия активации реакции.

Для численного решения задачи уравнения (2) – (3) приводились к безразмерной форме:

$$(4) \quad \frac{d\theta_n}{d\tau} = \alpha[\varphi(\theta_{n-1}^4 + \theta_{n+1}^4 - 2\theta_n^4) + q \frac{d\eta_n}{d\tau}]$$

$$(5) \quad \frac{d\eta_n}{d\tau} = \exp[Ar(1 - 1/\theta_n)]$$

Безразмерные переменные и параметры в уравнениях (2)–(3) определены следующим образом:

$$\tau = tK(T_a), \quad \theta = T/T_a, \quad \alpha = \frac{\sigma_{ef} T^3}{c\rho\delta K(T_a)}, \quad Ar = \frac{E}{RT_a}, \quad q = Q/c\rho$$

Величина  $T_a = T_0 + q$  соответствует адиабатической температуре сгорания системы при начальной температуре  $T_0$ . Уравнения (4)–(5) рассматривались для слоевой системы из  $N \gg 1$  дисков. В качестве начального условия задавалось:

$$(6) \quad \theta_n = \theta_0 = T_0/T_a, \quad \eta_n = 0, \quad (1 < n < N).$$

Систему параметров, определяющих решение задачи можно разделить на две группы. Одна из них ( $\alpha, Ar, q, \theta_0$ ) характеризует физико-химические свойства системы, другая ( $\varphi$ )

– её конфигурацию. В соответствии с экспериментом в ходе расчетов фиксировались физико-химические характеристики и исследовалось поведение системы в зависимости от параметра  $\varphi$ , зависящего от диаметра дисков ( $d$ ) и расстояния ( $h$ ) между ними. На рисунке 3 показано изменение скорости выгорания  $\omega$  слоевой системы при изменении значения  $\varphi$ . Величина  $\omega$ , определяемая как  $\omega = d(\sum_1^N \eta_n) / d\tau$ , имеет смысл массовой скорости горения. В отличие от линейной скорости  $U$  величина  $\omega$  может быть определена для любого момента времени  $\tau$ , что делает её удобной характеристикой горения для дискретных систем. Для всех рассмотренных вариантов набора параметров  $\alpha, Ar, q, \theta_0$  зависимость  $\omega(\varphi)$  имеет вид (рис. 3).

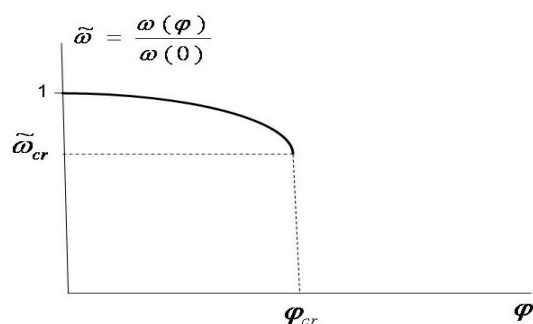


Рисунок 3. Зависимость скорости выгорания слоевой системы от величины  $\varphi$ .

Подставляя значение  $\varphi_{cr}$  в выражение (1) можно определить значение  $h/d$  на пределе горения. Последнее означает, что величина зазора между дисками, допускающая эстафетное распространение твердого пламени в слоевой системе пропорциональна диаметру диска. Коэффициент пропорциональности определяется физико-химическими параметрами реагирующего вещества. Представляет интерес проверка данного заключения анализа на эксперименте.

## Литература

- [1] А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Горение для синтеза материалов. Москва, Физматгиз, 2012, с. 400.
- [2] S.G. Vadchenko, A.G. Merzhanov, Dokl. Ross. Akad. Nauk, 352, (1997), pp. 487–489.
- [3] S.G. Vadchenko, Combustion, Explosion, and Shock Waves, 37, (2001), pp. 159–167.

[4] Я.Б. Зельдович, ЖЭТФ, 11, (1041), с. 159.

[5] С.С. Кутателадзе, В.М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. Москва, Ленинград, Госэнергоиздат, 1958, с. 414.

## **ПРОНИКНОВЕНИЕ ПЛАМЁН РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАНО- КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ЧЕРЕЗ ДИФФУЗОРЫ И КОНФУЗОРЫ**

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия  
[\\*nmrubtss@mail.ru](mailto:nmrubtss@mail.ru)

В случае техногенной аварии в атмосферу может быть выброшено существенное количество легковоспламеняющегося газа. После смешения с атмосферным воздухом, получившаяся взрывчатая смесь при воспламенении может подвергнуть опасности целостность помещения, в котором произошла авария. В связи со сложностью, как физико-химических процессов горения, так и геометрии реактора, особенности распространения пламени и нагрузки на фрагменты реактора сложной геометрии не могут быть к настоящему времени рассчитаны с нужной точностью. Полная система уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды с целью описания медленных процессов турбулентного горения может быть приемлемо упрощена и решена для неизотермических потоков только в приближении малого числа Маха [1, 2]. При этом любое сравнение экспериментально зарегистрированного движения фронта пламени (ФП) с результатом численного моделирования может считаться достоверным только в качественном аспекте, поскольку теоремы единственности для уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде отсутствуют. Кроме того, подавляющее большинство кинетических параметров не известно с достаточной точностью, чтобы сделать адекватные выводы на основе численного моделирования, и вопрос полноты кинетического механизма также всегда является открытым. Таким образом, целесообразными являются качественные расчёты, позволяющие проследить тенденции развития процессов в условиях выполняемых экспериментов.

В работе описано экспериментальное исследование проникновения пламени через конфузор и диффузор. Опыты проводили со стехиометрическими смесями метана и кислорода, разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{K}_g$  при начальных давлениях 100–200 мм рт. ст. и начальной температуре 298 К. Использовали горизонтально расположенный цилиндрический кварцевый реактор длиной 70 см и диаметром 14 см [3] в который вставлялась воронка в положении диффузор/конфузор. Использовали коническую воронку диаметром 14 см с углом раскрытия  $90^\circ$ , носик воронки составлял 1 см длиной



и 1 см в диаметре, материал – оргстекло. Два электрода инициирования пламени искровым разрядом были расположены у торца реактора, который был вакуумно уплотнён в двух шлюзах из нержавеющей стали, снабженных вводами для напуска и откачки газов. Один из шлюзов был снабжен дверцей безопасности, которая открывалась наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм.

Воронка была уплотнена так, что волна горения могла её сдвинуть, но проникнуть через препятствие могла только через центральное отверстие. Горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Kr}$ ) готовили предварительно;  $\text{CO}_2$  добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и соответственно повысить качество съемки;  $\text{Kr}$  добавляли, чтобы уменьшить энергию пробоя газовой смеси. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществляли искровой разряд (энергия разряда 1.5 Дж). Киносъемка динамики распространения фонта горения осуществлялась с боковой стороны реактора с использованием цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro [3]. Изменение давления в ходе горения регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, синхронизированным с разрядом.

На рисунке 1 представлены результаты скоростной киносъемки распространения ФП в горючей смеси через диффузор/конфузор, описанный выше. В наших условиях ФП проникает через диффузор, но не проникает через конфузор (рис. 1).

Качественное рассмотрение проникновения пламени через диффузор и конфузор проводилось на примере двухмерной плоской задачи в проекции «вид сбоку» с целью сопоставления результатов качественного расчета с экспериментальными. Как известно из литературы [1], взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен, гидродинамического и акустического, можно учесть при рассмотрении уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в акустическом приближении (что соответствует существенно дозвуковым пламенам).

Система безразмерных уравнений Навье-Стокса в приближении малого числа Маха [1, 2, 4], описывающая распространение пламени в двухмерном канале, показала качественное согласие с экспериментами [4]. Начальные значения и безразмерные параметры были выбраны те же, что и в [4]. Будем рассматривать двумерную задачу:

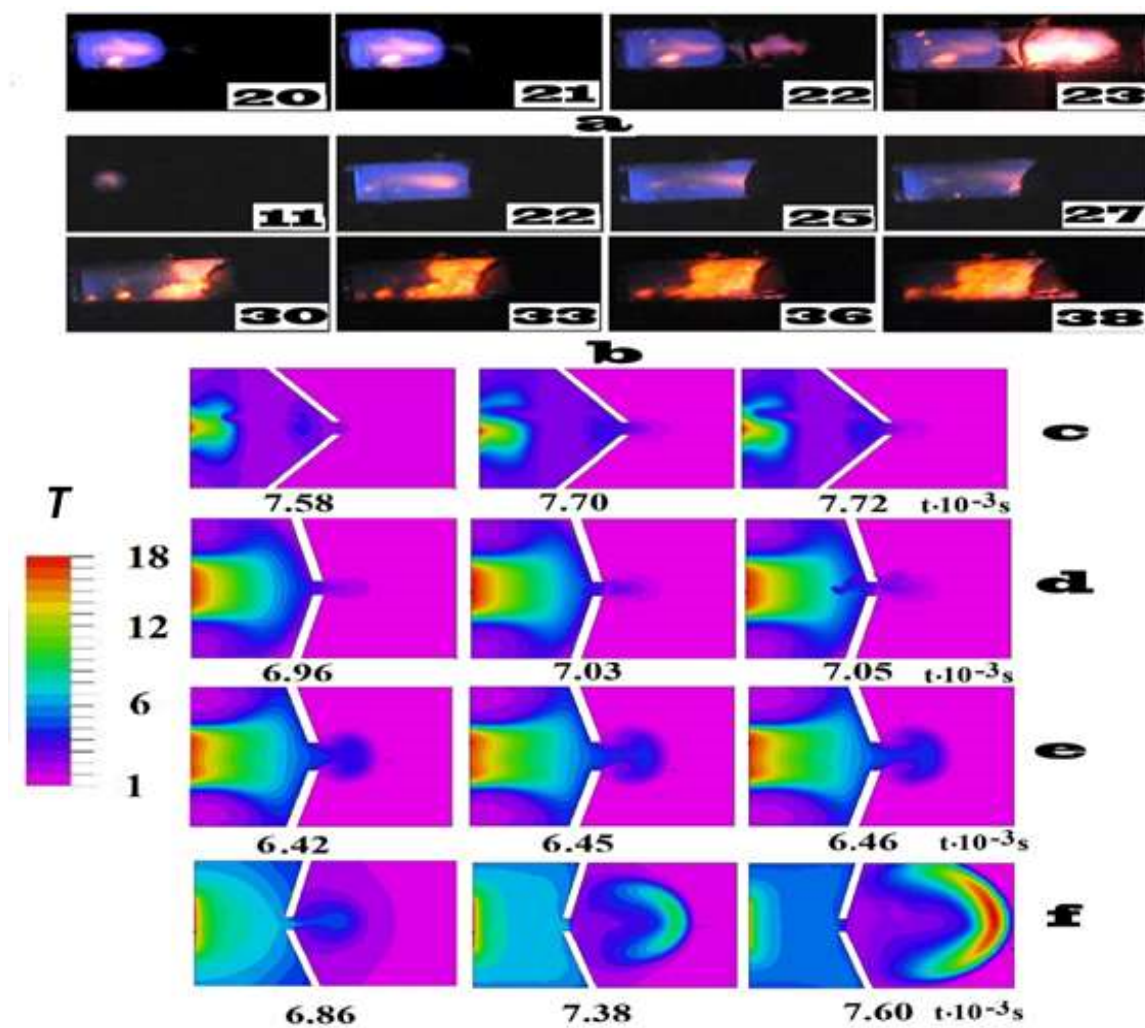


Рисунок 1. Результаты скоростной съёмки распространения пламени через воронку 14 см в диаметре: а – диффузор, б – конфузор. Смесь 15.4%  $CH_4$  + 30.8%  $O_2$  + 46%  $CO_2$  + 7.8%  $Kr$  при начальном давлении 170 мм рт. ст., скорость съёмки 600 кадров/с. Число на кадре соответствует номеру кадра после инициирования воспламенения. Результаты численного расчёта изменения безразмерной температуры пламени для реакции первого порядка для распространения пламени через препятствие: с – конфузор, угол раскрытия  $90^\circ$ ; d – конфузор, угол раскрытия  $150^\circ$ ; e – конфузор, угол раскрытия  $150^\circ$ , большее отверстие; f – диффузор, угол раскрытия  $150^\circ$ . Шкала изменения безразмерной температуры приведена слева.

$$\rho T = P, \quad (\text{a})$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0, \quad (\text{б})$$

$$\rho \left[ u_t + v u_y + u u_x \right] + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{\text{Fr}} + \text{Sc} \left( \nabla^2 v + \frac{1}{3} K_y \right), \quad (\text{в})$$

$$\rho \left( v_t + v v_y + v u_x \right) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{\text{Fr}} + \text{Sc} \left( \nabla^2 u + \frac{1}{3} K_x \right) \quad (\text{г}) \quad (1)$$

$$\rho \left[ T_r + v T_y + u T_x \right] - \frac{(\gamma - 1) P_t}{\gamma} - (\gamma - 1) M^2 \left[ P_t + u P_x + v P_y \right] = \nabla^2 T + \beta_1 W, \quad (\text{д})$$

$$\rho \left[ C_t + v C_y + u C_x \right] = \nabla^2 C - \beta W, \quad (\text{е})$$

$$W = (1 - C) \exp \left( \zeta - \frac{\zeta}{T} \right), \quad (\text{ж})$$

$$P_u - \frac{1}{M^2 \nabla^2 P} = q (C_p - 1) \beta_1 W_t, \quad (3)$$

Где  $K = u_x + v_y$  – член, учитывающий вязкую диссипацию;  $\sigma^2$  – двухмерный оператор Лапласа;  $P(x, y, t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$ , где  $P_0(t)$  – статическое давление, которое рассчитывается на основе законов сохранения [5];  $p_2(x, y, t)$  – динамическое давление;  $(u, v)$  – компоненты скорости в направлениях  $(x, y)$  соответственно;  $\rho$  – плотность;  $T$  – температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка;  $P$  – давление;  $C$  – концентрация реагирующего вещества;  $1 - C$  – степень превращения реакции;  $\zeta$  – безразмерный коэффициент, имеющий смысл  $E/R$ , где  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная. Безразмерный параметр – критерий Шмидта  $\text{Sc} = \nu/D$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\nu$  – кинематическая вязкость;  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме;  $\beta_1$  характеризует выделение тепла на единицу концентрации  $C$ ;  $\beta$  – кинетический коэффициент (пропорциональный второму числу Дамкёлера [6]). Плотность, температуру, давление и концентрацию обезразмеривали с использованием начальных значений:  $\rho_0 = 0.001 \text{ г/см}^3$  [7],  $T_0 = 1$ ,  $P_0 = \rho_0 T_0$ ,  $\zeta = 10.5$ ,  $\gamma = 1.4$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $\beta_1 = 0.3$ ,  $C_p = 0.3 \text{ кал/г.град}$  [7] и  $C_0 = 0$ , соответственно. Число Льюиса

полагается равным  $Le=1$ , что предполагает равенство  $Sc=Pr$ , где  $Pr=\rho_0 C_p \nu / \lambda$ ,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности и  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении. Масштабы длины и скорости определены, как  $l_d^2 = Dt_d$  и  $U_d = l_d / t_d$ , соответственно. Тогда число Рейнольдса с учетом выбора  $l_d$  и  $U_d$  имеет вид  $Re = l_d U_d / \nu = 1 / Sc$ . Число Фруда  $Fr = U_d^2 / g l_d$ , где  $g$  – ускорение свободного падения, принималось равным 0. Число Маха определено, как  $M = U_d / c_0$  и принято равным 0.025, где  $c_0$  – скорость звука. Очевидно, если  $M=0$ , то колебания давления отсутствуют. При  $M \rightarrow 0$  исходное значение среднего давления  $P_0$  становится намного выше, чем среднее значение  $\rho_0 U_d^2$  для колебаний давления около среднего давления  $P_0$ . Поле скоростей в зависимости от градиента давления определялось этими колебаниями давления вокруг его среднего значения. Если используется стандартное представление давления, тогда обычная замена переменных  $P = P_0 p$  приводит к появлению фактора  $1/M^2$  в члене  $\text{grad} p$  в уравнении импульса [2].  $P_{tt} = D^2 P / Dt^2$ ,  $D/Dt$  – материальная производная. В расчетах принималось, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение (1)), которое в допущении малых возмущений, вносимых волной, можно получить из уравнений неразрывности и сохранения импульса с учетом внутренних источников энергии и в пренебрежении членами, имеющими порядок  $1/M^4$  [8].

В ряде расчетов скорость реакции задавалась не уравнением Аррениуса, а с помощью простейшего цепного механизма



где  $C$  – безразмерная концентрация исходного вещества,  $n$  – безразмерная концентрация активного промежуточного продукта,  $w_0$  и  $W$  – скорости реакций зарождения и разветвления реакционных цепей соответственно. В дальнейших расчётах скорость реакции зарождения  $w_0$  для процесса распространения пламени считается малой [7].

Температурная зависимость скорости реакции  $n + C \rightarrow 3n + \text{продукты}$  описывается законом Аррениуса. В этом случае уравнения (е) и (ж) системы (1) заменяли на следующие уравнения:

$$\rho [C_t + \nu C_y + u C_x] = \nabla^2 C - \beta n W,$$

$$\rho [n_t + \nu n_y + u n_x] = \nabla^2 n + 2\beta n W,$$

$$W = C \exp\left(\zeta - \frac{\zeta}{T}\right)$$

Начальное условие для концентрации исходного вещества изменяется на  $C_0=1$ . Условие инициирования  $T=10$  на правой границе канала (начальная безразмерная температура  $T=1$ ); в канале находится одиночная вертикальная преграда с центрально расположенным отверстием или сферическая сетчатая преграда. Граничные условия (включая препятствие)  $C_x = 0, C_y = 0, n = 0, u = 0, v = 0, \rho_x = 0, \rho_y = 0$ , а также конвективный теплообмен  $T_t = T - T_0$ .

Результаты моделирования находятся в качественном согласии с результатами эксперимента (рис. 1a, 1b). Действительно, в согласии с опытом пламя проникает через диффузор (рис. 1a, 1f), а проникновение пламени через конфузор не наблюдается, имеет место тушение пламени (рис. 1b, 1c, 1d). Такое качественное отличие от процесса проникновения пламени через плоское препятствие с центральным отверстием [4] указывает на заметную роль взаимодействия акустических колебаний в реакторе, содержащем препятствие, с распространяющимся фронтом горения. Кроме того, численный эксперимент показывает, что при более широком отверстии воронки пламя проникает через конфузор, т.е. существует критический диаметр отверстия; угол раскрытия воронки слабо влияет на проникновение пламени. Результаты экспериментов могут быть использованы для совершенствования численных моделей распространения пламени и решения вопросов взрывобезопасности.

### **Литература**

- [1] Th. Alasard, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 180, (2006) 1–73.
- [2] A. Majda, *Applied Mathematical Sciences*, Springer-Verlag, New York, 1984, p. 150.
- [3] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, K.Ya. Troshin, V.I. Chrenysh, G.I. Tsvetkov, *Mendeleev Comm.*, 21, (2011) 218–221.
- [4] N.M. Rubtsov, *The Modes of Gaseous Combustion*, Springer International Publishing, 2016, p. 302
- [5] Nicoud, F., *J. Comput. Phys.* 158, (2000) 71 – 82.
- [6] V. Akkerman, V. Bychkov, A. Petchenko, L.-E. Eriksson, *Combustion and Flame*, 145, (2006) 675-687
- [7] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad.Press, 1987, p.566
- [8] Clavin, P. ,*Ann. Rev. Fluid Mech.*, 26, (1994) 321–352

## ЯЧЕИСТЫЕ РЕЖИМЫ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

П.М. Кришеник<sup>1\*</sup>, С.В. Костин<sup>1</sup>, Н.И. Озерковская<sup>1</sup>, К.Г. Шкадинский<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*[petr@ism.ac.ru](mailto:petr@ism.ac.ru)

Самоподдерживающийся фронтальный режим фильтрационного горения пористых составов реализуется в условиях экзотермического химического взаимодействия состава с газовым реагентом, поступающим в активную зону реакции путем фильтрации. В процессах горения порошка металлов используются газы (азот, кислород, водород) для образования конденсированных продуктов реакции (нитридов, оксидов, гидридов). При таком взаимодействии пористых тел с газами диффузионный массоперенос в газовой фазе отсутствует. Содержание газа в пористом теле при обычных давлениях недостаточно для реализации высокой полноты химического превращения. Поэтому процессы горения пористых сред существенно зависят не только от характера химического превращения конденсированной фазы и теплопереноса, но и фильтрации газа в зону реакции [1]. Из экспериментальных и теоретических исследований горения пористых сред в режиме естественной фильтрации газа [2–5] следовало, что в условиях потери устойчивости плоского фронта, дефицита массы активного газа во внутрипоровом пространстве могут устанавливаться различные неоднородные режимы распространения фронта, в том числе ячеистые.

В представленной работе численно и экспериментально исследуется нелинейная динамика формирования и распространения ячеистых режимов горения цилиндрически симметричных образцов. Исследуются процессы потери устойчивости плоского фронта, формирования и распространения самоподдерживающихся неоднородных волновых структур.

С помощью нестационарной математической модели численно исследуется горение недеформируемой пористой матрицы цилиндрически симметричной формы, в которую активный газовый реагент поступает извне через боковую проницаемую поверхность за счет перепада внешнего давления и внутрипорового давления в зоне реакции. Теплообмен через боковую поверхность обусловлен массообменом с внешней

газовой средой, имеющей постоянную температуру. Проницаемость среды варьируется в широком диапазоне параметров. Инициирование горения осуществляется периодически-возмущенным высокотемпературным источником тепла в центре цилиндра. Теплообмен пористого слоя с непроницаемой подложкой задает некоторый уровень теплопотерь (параметр задачи). Верхняя поверхность цилиндра предполагалась теплоизолированной и непроницаемой. Через нижнюю газонепроницаемую поверхность осуществляется теплообмен по закону Ньютона. Процесс горения инициируется в центре цилиндра высокотемпературным импульсом тепла. После зажигания формируется квазистационарный цилиндрически симметричный фильтрационный фронт, который «забывает» флуктуации инициирования, его структура и скорость горения медленно меняются в зависимости от расстояния до открытой поверхности. Характерное время формирования фронта зависит от возмущения, в устойчивом режиме горения возмущение сглаживается и горение «забывает» процесс зажигания.

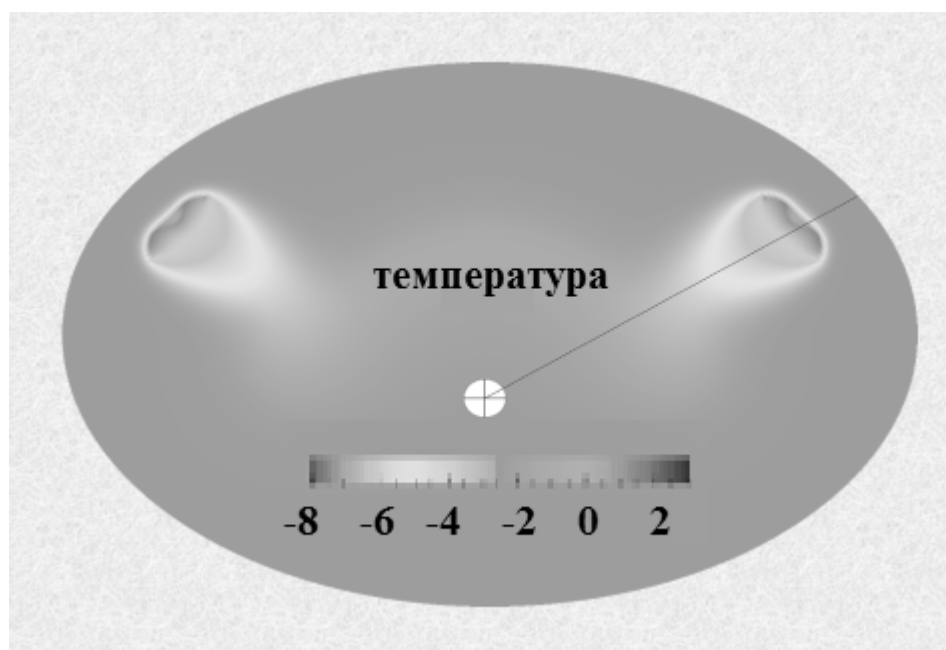


Рисунок 1. Пространственное распределение температуры при горении цилиндрического образца в ячеистом режиме.

После инициирования фронтального процесса из-за большой кривизны фронта фильтрация газа обеспечивает интенсивное химическое тепловыделение в зоне реакции. Полная глубина превращения достигается из-за интенсивной фильтрации газового реагента. Такой режим реализуется после зажигания горения в центре образца и при приближении горения к открытой поверхности пористого образца. В обоих

случаях фильтрация газового реагента не лимитирует процесс химического взаимодействия. В промежуточном положении возможно формирование режима неполного превращения, когда скорость фронта горения определяется фильтрационным потоком газового реагента. Отдаляясь от центра цилиндра фронт уменьшает свою кривизну, что приводит к дефициту активного газа в реакционной зоне. Плоский однородный фронт горения теряет устойчивость, зона реакции искривляется и формируются отдельные реакционные высокотемпературные зоны. В дальнейшем эти зоны трансформируются в изолированные ячейки со своей структурой (рис. 1).

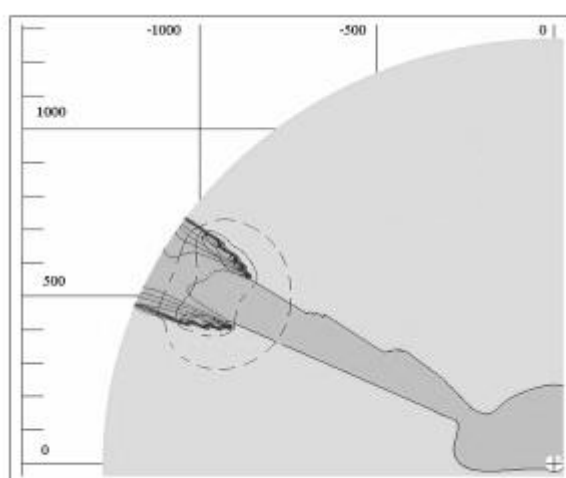


Рисунок 2. Пространственное распределение продуктов горения при распространении ячейистого фронта; изолинии давления газа и температуры.

Ячейки перемещаются в направлении боковой поверхности цилиндра, через который газ поддается извне в зону реакции. Формирование отдельных «привилегированных» участков фронта горения приводит к улучшению фильтрационного транспорта газа в зону реакции ячейки. При распространении ячейистого фронта вне ячеек отсутствует химическое превращение конденсированного слоя, так как в этих областях температуры пористого слоя низкие. Дефицит газового реагента стимулирует формирование и распространение ячейистых структур в квазистационарном режиме, определяет их количество и размер. Размеры очага, колебательные характеристики ячейистой волны зависят от степени удаления зоны реакции ячейки от боковой поверхности (рис. 2).



Для экспериментального анализа горения слоя цилиндрической формы используется образец в форме дюралевого блюда (как чашка Петри) с внутренним диаметром 70 мм, высота бортиков от доньшка равна 9 мм. На дно чашки насыпан слой порошка окиси титана  $TiO_2$  толщиной  $\sim 7$  мм, который используется в качестве инертной теплоизолирующей подложки. Затем на теплоизолирующий слой насыпается порошок титана ПТМ (размер частиц менее  $\sim 100$  мкм) слоем толщиной 2 мм, вес слоя титана  $\sim 11,2$  г). Массовое содержание водорода в исходном порошке 0,1%. Высота двухслойной засыпки равна высоте бортика дюралевого «блюда». Поверхность прикрыта кварцевым стеклом после установки в центре блюда спирального элемента, с помощью которого инициируется процесс горения порошка. Зазор для подвода газового реагента находился на его периферии, так как стекло приподнималось над ванночкой с помощью винтиков. В процессе горения фильтрация активного газового реагента реализовывалась через щель между слоем пористого конденсированного реагента и прозрачной плоской стенкой, расположенной параллельно пористому слою.

Формирование и распространение волны фильтрационного горения пористого конденсированного вещества проводится в условиях фильтрации воздуха вдоль щели между пористой гетерогенной средой и плоской стенкой. Высокая проницаемость гетерогенной среды регулируется высотой зазора.

На рисунке 3 проиллюстрирован процесс горения слоя титана в дюралюминиевом блюде. На начальном этапе после инициирования горения слоя порошка раскаленной электрической спиралью формируется однородный плоский фронт горения. Он характеризуется интенсивным взаимодействием титана с кислородом и азотом, газ фильтруется навстречу фронту. На подложке из диоксида титана сплошной однородный фронт горения, распространяющийся в режиме встречной фильтрации газа – поток воздуха извне направлен навстречу фронту. Сильное свечение продуктов горения свидетельствует о высокой интенсивности химического реагирования титана с воздушной смесью. Большая кривизна поверхностного фронта способствовала формированию однородной устойчивой волновой структуры (рис. 3а). Удаляясь от центра цилиндрической формы кривизна фронта увеличивалась, что привело к нехватке активного газа в зоне реакции. Начиналось разрушение однородного фронта с дальнейшим формированием трех высокотемпературных ячеистых структур (рис. 3б). Ячеистый фронт распространялся в колебательном режиме. При приближении ячеек к источнику газа размеры зоны реакции ячеек увеличивались (рис. 3в), частота колебаний ячеек росла, скорость распространения фронта уменьшалась. При

незначительном удалении ячеек от боковой поверхности образца, зона реакции резко увеличивалась и могла содержать несколько высокотемпературных очагов. При горении слоя титана на слое диоксида титана, когда теплопотери в подложку незначительные, наблюдается обратное горение в ячеистом режиме.

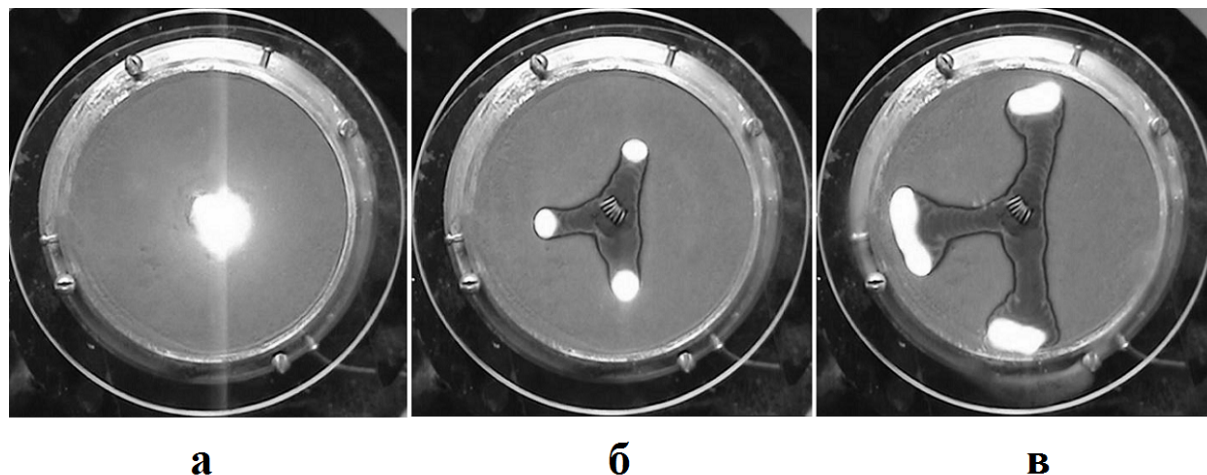


Рисунок 3. Горение слоя порошка титана в дюралевом блюде. Время от начала горения слоя титана под кварцевым стеклом: а – 14 сек, б – 38 сек, в – 87 сек.

### **Выводы.**

Экспериментально и теоретически показано, что в условиях неустойчивости фильтрационного фронта горения пористых образцов цилиндрической формы, когда горение инициируется в центре образца, возможна перестройка устойчивого плоского фронта в ячеистый режим горения. Увеличение фильтрации газа при приближении горения к источнику газа, приводит к перестройке ячеистого фронта в неоднородный режим горения. С уменьшением дефицита газа частота колебаний и скорость распространения ячеистого фронта падают. С уменьшением внешних теплопотерь реализуется обратное горение слоя порошка в ячеистом режиме.

### **Литература.**

- [1] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 16, (1980) 36–41.
- [2] Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 46, (2010) 28–36.
- [3] С.В. Костин, П.М. Кришеник, Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 48, (2012) 1–11.
- [4] С.В. Костин, К.Г. Шкадинский, Доклады РАН, 435, (2010) 182–185.
- [5] С.В. Костин, П.М. Кришеник, К.Г. Шкадинский, Хим. физика, 34, (2015) 58–65.

## ЯЧЕИСТЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЗАДЕРЖЕК ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ 40% $H_2$ – ВОЗДУХ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНОЙ

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

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

\*[nmrubtss@mail.ru](mailto:nmrubtss@mail.ru)

В [1] были обнаружены сравнительно длинные задержки воспламенения в смеси 40%  $H_2$  – воздух над Pt фольгой при общем давлении 1 атм. Показано, что воспламенение смесей  $H_2$  – воздух при 1 атм начинается с возникновения первичного центра горения на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в реакторе. Как показано в [2], введение Pt проволоки в реактор устраняет явление отрицательного температурного коэффициента при горении стехиометрической смеси н-пентан – воздух, при этом Pt проволока не оказывает эффекта на время задержки воспламенения смеси при более низких температурах. Это означает, что в понимании процессов горения над каталитическими поверхностями к настоящему времени имеется довольно много «белых пятен».

Работа посвящена обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного горения смеси 40%  $H_2$  – воздух в присутствии Pt фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъемки, а также установлению температурной зависимости времени задержки воспламенения этой смеси при 1 атм.

Для регистрации излучения использовалась скоростная цветная видеокамера Casio Exilim F1 Pro (рис. 1). Нагреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был снабжен тангенциальным газовым входом (синий круг, рис. 1б, 1в), и оптическим кварцевым окном. Если требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (рис. 1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11,2 см и внутренним 11 см. Для напуска газа использовался электромагнитный клапан. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор через клапан заполняли газовой смесью до необходимого давления. Давление при напуске и горении регистрировалось с помощью тензорезистивного датчика, сигнал с которого подавался через АЦП на компьютер. В момент открытия клапана включался светодиод, излучение которого фиксировали

видеокамерой. Этот момент принимался за начало задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений давления определять его длительность из последовательности кадров.

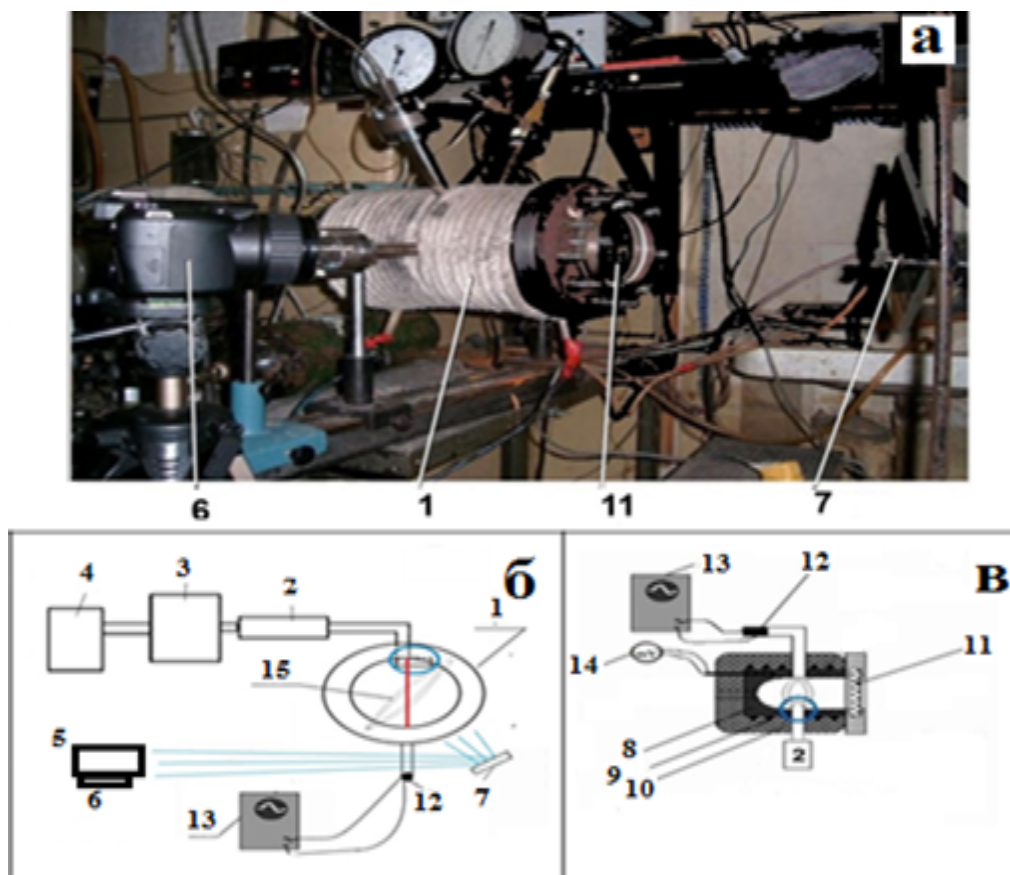


Рисунок 1. Фотография и схема экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – электромагнитный клапан; 3 – буферный объём; 4 – баллон с газовой смесью; 5 – блок питания; 6 – видеокамера; 7 – поворотное зеркало; 8 – внутренняя асбестовая изоляция нагревателя; 9 – нагреватель, 10 – внешняя асбестовая изоляция нагревателя; 11 – оптическое окно; 12 – датчик давления; 13 – АЦП преобразователь и компьютер; 14 – милливольтметр; 15 – алюминиевое кольцо для предотвращения циркуляции газа; 16 – схема искрового воспламенения; 17 – светодиод.

Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость  $V_v$ . Величину степени расширения продуктов  $\varepsilon_T$  определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси  $P_b$  [2]  $P_b/P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$  Величину нормальной скорости распространения  $U_n$  определяли из соотношения [2]  $U_n = V_v / \varepsilon_T$ .

В реактор помещали Pt фольгу размером  $12 \times 6 \text{ см}^2$  и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см в диаметре. Перед каждым опытом реактор откачивали до  $10^{-1}$  Торр. Давление также регистрировалось образцовым вакуумметром.

Опыты по скоростной кинесъёмке были выполнены со смесями 40%  $\text{H}_2$  + 60% воздух в интервале  $270\text{--}350^\circ\text{C}$  без циркуляции газа при давлении 1 атм. Отметим, что температура воспламенения смесей  $\text{H}_2$ –воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [1], на  $\sim 170^\circ\text{C}$  меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси достигают десятков секунд как при температуре меньше чем 260 C, так и над «свежей» поверхностью платиновой фольги. Состояние «свежей» поверхности реализуется в каждом первом эксперименте, в котором Pt не обработана предварительно активными центрами воспламенения.

На рисунке 2 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40%  $\text{H}_2$  с воздухом для различных условий инициирования. Гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, инициированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок в случае поверхности нержавеющей стали (рис. 2a). Если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден (рис. 2b). В присутствии Pt проволоки наблюдается ячеистая структура пламени. Pt проволока раскаляется из-за каталитических реакций на поверхности Pt (рис. 2c). Добавление 15%  $\text{CO}_2$  к горючей смеси обеспечивает полное подавление ячеистого режима горения (рис. 2d), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим (рис. 2e).

На рисунке 3 представлены результаты оценки скоростей пламени по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнениям, приведённым выше. При искровом инициировании в разбавленной  $\text{CO}_2$  смеси постоянная скорость пламени достигается через промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [3]. Однако в присутствии Pt катализатора, постоянная скорость пламени достигается практически сразу, т.е. каталитическое действие Pt приводит к сокращению времени формирования устойчивого ФП (рис. 3). Из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше ( $\approx 2.6 \text{ м/с}$ ), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом  $\approx 1.9 \text{ м/с}$ , в присутствии 15%  $\text{CO}_2 \approx 1.8 \text{ м/с}$ ). Полученные значения нормальных скоростей (без катализатора) в рамках погрешности согласуются с литературными данными [3]. С другой стороны, известно, что скорость ламинарного пламени не зависит от энергии

источника инициирования, если энергия инициирования невелика. Полученный экспериментальный результат требует объяснения.

В [4] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твёрдого диоксида Pt образуется на Pt в воздухе при комнатной температуре и, с повышением температуры до 500°C, утолщается, но при превышении этой температуры диспропорционирует с образованием металла. Это означает, что молекулы или кластеры как оксидов платины, так и металлической платины существуют в газовой фазе при температуре более 500 С.

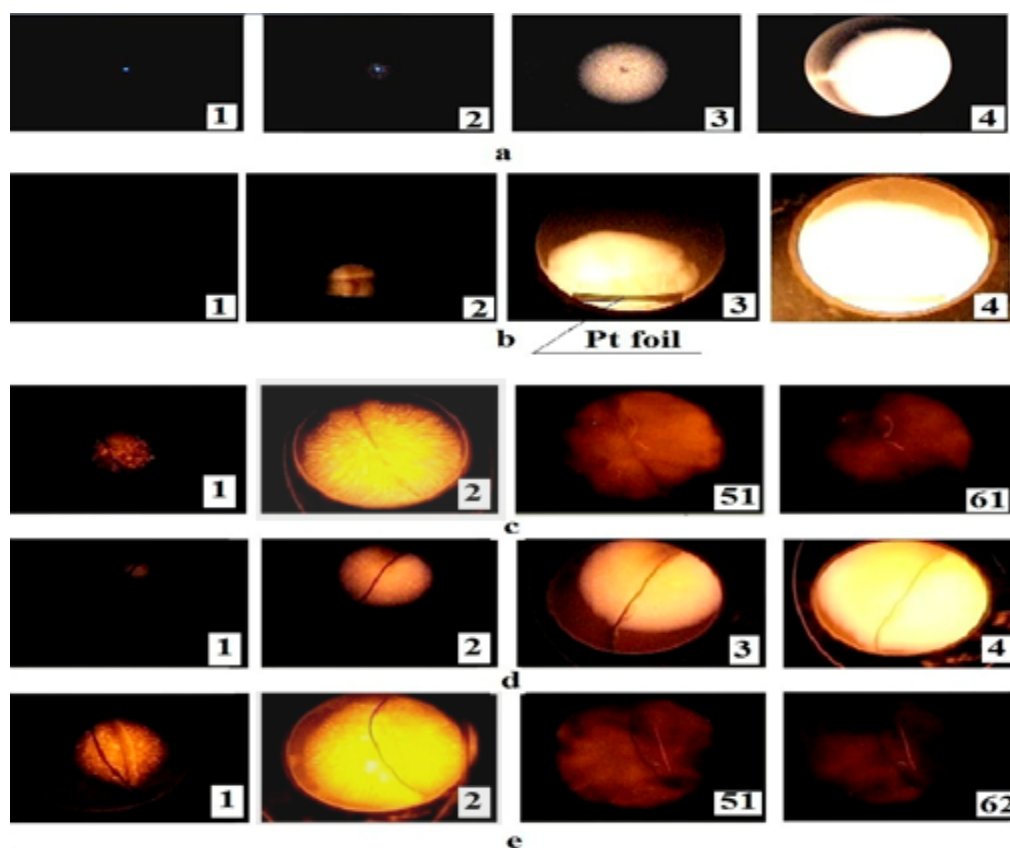


Рисунок 2. Последовательности видеокadres пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру кадра: а – воспламенение смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 С, инициированное искрой; 600 кадров/с; P=1 атм; Pt в реакторе отсутствует; б – воспламенение смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух при температуре стенок реактора 247 С; Pt фольга помещена в реактор; в – воспламенение смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 С; Pt проволока помещена в реактор. Её хорошо видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что из-за каталитических реакций на поверхности Pt, Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него; д –

воспламенение смеси 85% (40%  $H_2$  + 60% воздух) + 15%  $CO_2$  при температуре стенок реактора  $320^\circ C$  в присутствии Pt проволоки; e – воспламенение смеси 85% (40%  $H_2$  + 60% воздух) + 15% He при  $309^\circ C$  в присутствии Pt проволоки.

Поэтому, Pt-содержащие частицы, диффундирующие в объем, содержащий горючий газ, являются каталитическими центрами, на которых воспламенение водорода может осуществляться непосредственно в ходе распространения фронта пламени.

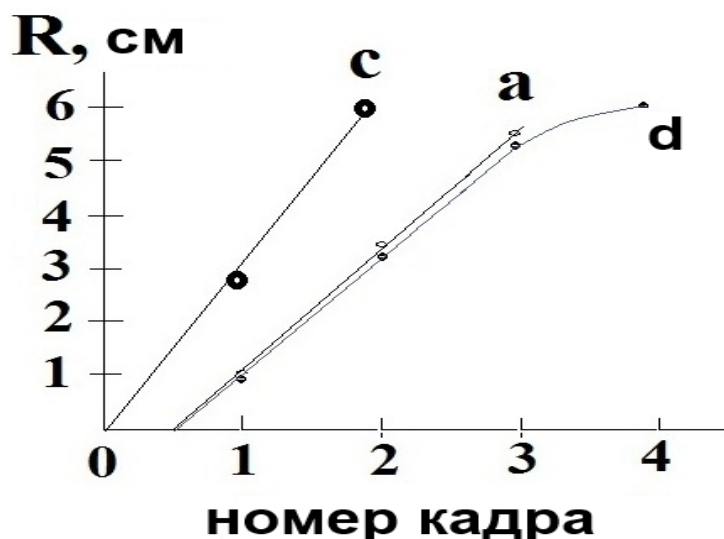


Рисунок 3. Динамика увеличения радиуса R фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рисунка 2 (опыты a, c; d,  $P_0 = 1$  атм, 600 кадров/с).

Поэтому, при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого ФП, вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять возможность реализации ячеистого горения. Это и наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15%  $CO_2$  скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, частицы «не успевают» за распространяющимся фронтом горения и очаговый режим горения не регистрируется (рис. 2d). С другой стороны, добавка 15% лёгкого He, не приводит к исчезновению режима ячеистого горения (рис. 2e).

Рассмотрим температурные зависимости задержек воспламенения при горении  $H_2$  в присутствии Pt поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения  $\tau$  является важной макрокинетической характеристикой цепочно-теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами. На рисунке 4 представлена температурная зависимость задержек воспламенения для смеси 40%  $H_2$  – воздух в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа над Pt фольгой

или Pt проволокой в координатах Аррениуса. Эффективная энергия активации  $E$  практически одинакова и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа (рис. 4). Экспериментальное значение  $E$  составляет  $19 \pm 3$  ккал/моль и близко к величине энергии активации реакции разветвления горения водорода  $H + O_2 \rightarrow OH + O$  (16.7 ккал/моль [5]), т.е. величина задержки воспламенения определяется самой медленной стадией кинетического механизма. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения  $\tau = 1/\phi$  [5], где  $\phi$  – фактор разветвления, в который в качестве сомножителя входит величина константы скорости реакции разветвления в случае реакции окисления  $H_2$ .

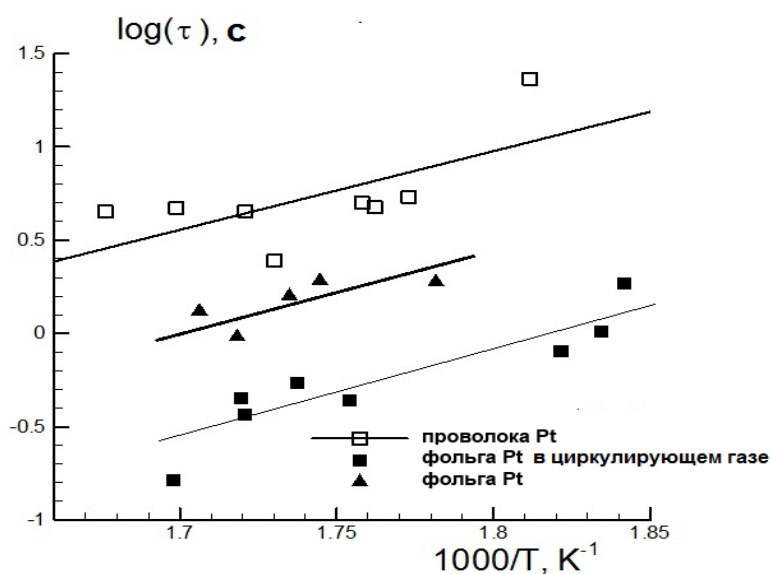


Рисунок 4. Температурная зависимость времен задержки воспламенения для смеси 40%  $H_2$  с воздухом в присутствии и в отсутствие потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники – воспламенение, инициированное Pt фольгой, покоящийся газ; черные квадраты – воспламенение, инициированное Pt фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты – воспламенение, инициированное Pt проволокой, покоящийся газ.

Как известно [5], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат приблизительно обратно пропорциональна частоте активных соударений (рис. 4). Поскольку величина поверхности Pt проволоки меньше, чем Pt фольги, то частота соударений с поверхностью меньше для Pt проволоки. Кроме того, частота столкновений для Pt фольги в неподвижном газе меньше, чем для той же самой фольги в циркулирующем газе (рис. 4).

## Литература



- [1] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, K.Ya. Troshin, V.I. Chernysh and G.I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 22, (2012) 222–224.
- [2] А.А. Борисов, Н.М. Рубцов, Г.И. Скачков, К.Я. Трошин, *Химическая физика*, 31, (2012) 30–36.
- [3] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, K.Ya. Troshin, V.I. Chernysh and G.I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 21, (2011) 218–220.
- [4] J.C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 8, (1964) 50–54.
- [5] B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad. Press, 1987, p.566.

**ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ  
ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ -  
КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ**

К.Г. Шкадинский<sup>1,2\*</sup>, Н.И. Озерковская<sup>1</sup>, П.М. Кришеник<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\* [shkad@fcp.ac.ru](mailto:shkad@fcp.ac.ru)

Горение высококалорийных смесей используется в высокотемпературном синтезе [1] для получения целевых продуктов. Оно протекает в экстремальных условиях: высокие температуры и давления, разброс расплава, взрывоопасный динамический фронтальный режим. В предлагаемой математической модели выделены три основных стадии процесса: горение; гравитационная (или центробежная) сепарация среды (металлическая фаза, керамика, газ-окислитель); остывание и кристаллизация продуктов. Управление процессом достигается за счет изменения температуры химического взаимодействия; изменения давления или центробежных сил; изменения дисперсности и качества перемешивания смеси, плотности исходной смеси. В работе предложена математическая «сквозная модель», которая учитывает взаимное влияние стадий на динамику процесса высокотемпературного синтеза. Учитывается, что высокие температуры во фронте горения переводят среду в жидкое состояние, которое при воздействии центробежных сил меняет условия транспорта реагентов в зону реакции. Массоперенос изменяет воздействие силового поля на реагирующую среду и процесс разделения фаз.

Процесс экзотермического химического взаимодействия смеси конденсированных реагентов исследуется в рамках механики многокомпонентных химически активных сплошных сред [2]. Анализ проводится на примере взаимодействия ( $3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$ ) с учетом распада твердого окисла NiO на металлический никель и кислород при температуре выше  $1503^{\circ}\text{K}$ . Учитывается, что к этому моменту в пористом составе в зоне прогрева фронта горения присутствует расплавленный Al. Предполагается, что в условиях воздействия центробежных сил тугоплавкая окисная пленка частично растворяется и разрушается, и частично восстанавливается при взаимодействии кислорода с алюминием. Учитывается формирование интерметаллида при взаимодействии никеля и алюминия. При

увеличении температуры изначально прочный скелет пористой массы превращается в подвижный жидкий расплав, который в условиях центрифуги поджимается к исходной пористой среде. Это приводит к изменению проницаемости исходной среды в зоне прогрева, фильтрации образовавшегося активного газа в низкотемпературную исходную среду и в жидкие продукты.

В условиях экзотермического превращения гетерогенной смесевой системы за фронтом горения формируется суспензия жидкого металла, жидкой керамики и окислителя с некоторыми характерными размерами компонент и индивидуальными скоростями перемещения. Участвующие в химическом взаимодействии реагенты изменяют свою массу, следовательно, изменяется и поле центробежных сил. В конденсированном состоянии диффузионный перенос сосредоточен в зоне реакции и частично учитывается макрокинетическим описанием скорости химического взаимодействия. Для учета влияния конвективного переноса компонентов гетерогенной смеси в процессе горения в математической модели выделены три группы, из которых состоит система: металл, керамика и газ-окислитель. Проводится анализ горения с помощью трехскоростной, трехтемпературной модели, полагая, что в каждой группе характеристики среды зависят от ее местоположения.

Законы сохранения импульса для металла, керамики и газа-окислителя в условиях низкоскоростного по сравнению со скоростью звука движения смесевой среды сводятся к балансу основных сил, воздействующих на среду. Для компоненты металла: градиент давления, умноженный на площадь поперечного сечения, уравновешивается силами центробежного воздействия на частицы металла, находящиеся в эмульсии, и силами вязкого взаимодействия с другими компонентами эмульсии при их относительном движении. Математическая модель учитывает обмен импульса между компонентами при массообмене в процессе горения. Учитывается, что центробежная сила зависит от расстояния от оси центрифуги до открытой поверхности реактора. Аналогичные уравнения справедливы для керамики и газа.

Законы сохранения энергии характеризуются уравнениями теплопроводности для трех групп (металл, керамика, газ) с учетом подвижности компонент эмульсии и теплообмена между группами и внешней средой. В качестве основных источников тепловыделения учитывается экзотермический характер химического взаимодействия в группе, обмен энергией, обусловленный массопереносом между группами в ходе горения.

Для анализа задачи используется квазигидростатическое приближение, так как процесс горения реализуется при скоростях движения компонентов смеси существенно меньших скорости звука. Как и в [3], в предложенной модели возникает малый параметр, приводящий к ее сингулярности. Жидкие продукты горения переходят в напряженное состояние, меняющееся по мере изменения состава (плотности) и удаленности его от оси центрифуги. В условиях гидростатического равновесия в смеси в процессе горения определяется эволюция давления в подвижной среде. С помощью предложенной модели, численного анализа нелинейной системы уравнений с соответствующими краевыми условиями, определены скорости движения газа, металла и керамики.

Результаты численного моделирования динамики процесса горения представлены на пространственно-временных графиках температуры, удельной доли химических реагентов и скоростей их конвективного переноса. Иницирование процесса осуществляется высокотемпературным источником (спиралью) с открытого торца реактора ( $x = 0$ ). Формируется фронтальный процесс экзотермического химического взаимодействия смеси.

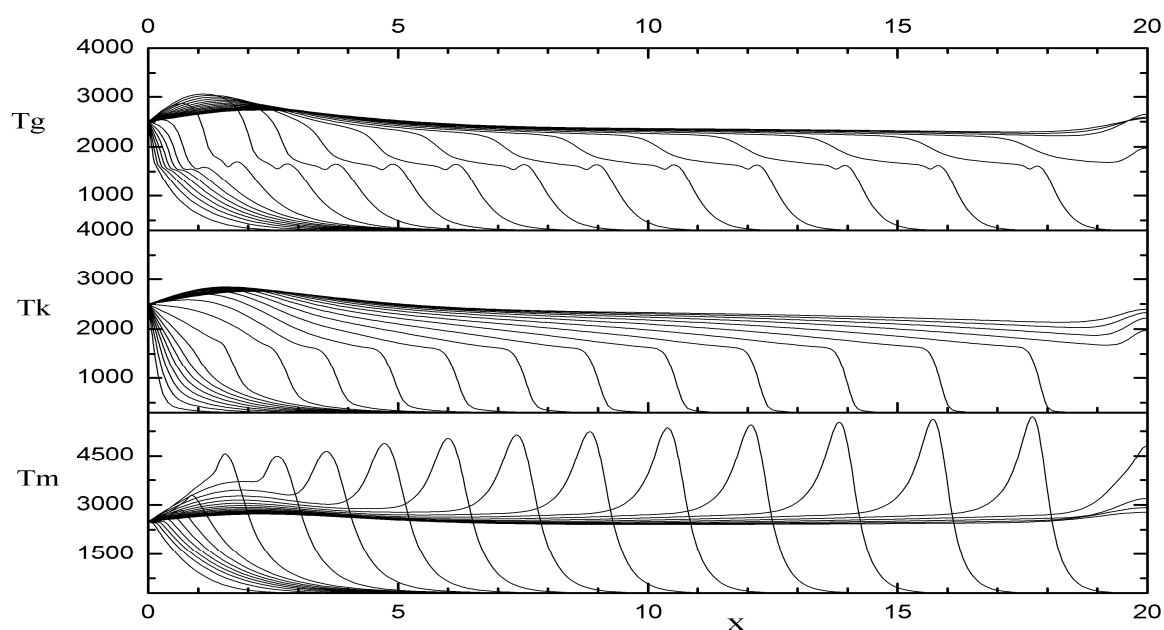


Рисунок 1. Пространственно-временное распределение полей температуры газа, керамики и металла:  $T_g$  – температура газа,  $T_k$  – температура керамики,  $T_m$  – температура металла.

На рисунке 1 представлены последовательные распределения (слева – направо) полей температуры газа, керамики и металла через постоянный промежуток времени. Из этих зависимостей следует, что под действием гравитационных сил в процессе горения формируется расширяющаяся направо высокотемпературная область среды. Структура правой кромки этой области (зона фронта) стабилизирует свои характеристики. В действительности они медленно меняются, поэтому фронт называется квазистационарным. Начальная стадия формирования (стадия зажигания) выделяется на фоне установившегося горения – это типичный режим индукционного зажигания среды относительно низкотемпературным источником. В период инициирования в системе создается избыток энтальпии, который передвигается вместе с фронтом. Избыток энтальпии играет существенную роль при анализе его устойчивости. Он влияет на распределение температуры среды при достижении фронтом донного торца реактора (окрестности  $x=20$ ). Определяющую роль в процессе горения смесевой среды играет экзотермическое превращение в металлической фазе. Единая структура фронта горения в смесевой системе зависит от теплообмена между металлической и керамической фазами. Отметим, что особенности распределения температуры керамики и газа объясняются не только классическим кондуктивным теплообменом, но и энергообменом, обусловленным межфазным массообменом. В условиях адиабатического стационарного горения (смесевая среда горит при отсутствии теплообмена с внешней средой (рис. 1)) за фронтом горения в продуктах устанавливается адиабатическая температура горения. В данном случае видно, что в металлической фазе в зоне реакции достигаются сверхадиабатические температуры. Это способствует увеличению скорости распространения фронта (рис. 2).

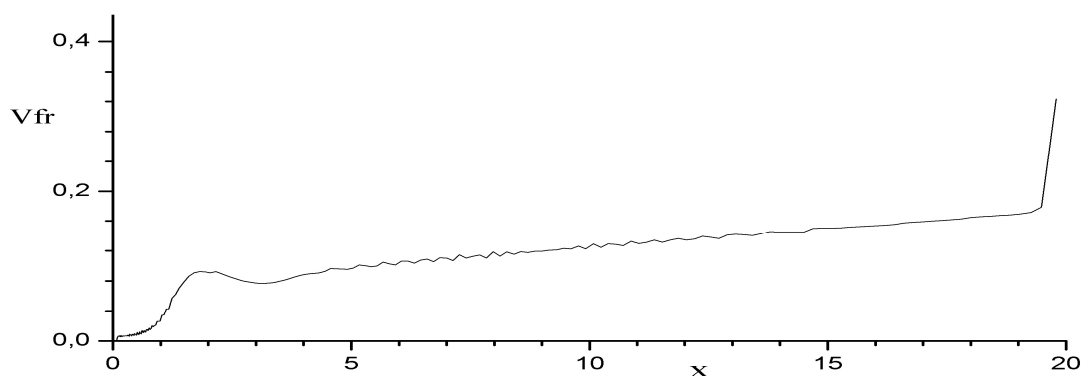


Рисунок 2. Квазистационарная скорость фронта горения:  $V_{fr}$  – скорость фронта.

Рисунок демонстрирует квазистационарный характер распространения фронта горения, обусловленный влиянием меняющегося поля центробежных сил. Поле зависит от перераспределения массы реагентов в процессе экзотермического взаимодействия (рис. 3).

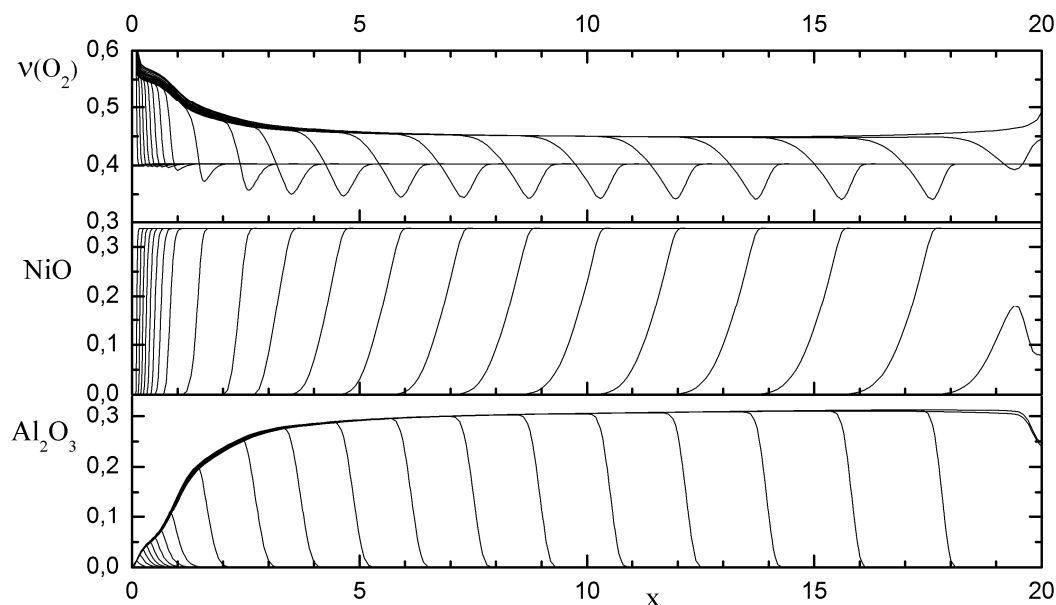


Рисунок 3. Пространственно-временное распределение удельных объемов реагентов металлической фазы в смеси: кислорода, окиси никеля, окиси алюминия.

Состав смеси меняется в процессе распространения фронта за счет химического взаимодействия и конвективного переноса расплава под действием центробежных сил. Конвективный перенос представлен пространственно-временным распределением поля скоростей (рис. 4). На стадии зажигания (малые  $x$ ) формируются отрицательные значения скоростей движения среды, что соответствует наблюдавшемуся экспериментально разбросу среды. В дальнейшем наблюдается движение расплава, обусловленное процессами уплотнения насыщенной газом среды из-за воздействия центробежных сил.

Таким образом, получен значительный объем информации о процессе высокотемпературного синтеза. Прежде всего, следует отметить фронтальный характер распространения фронта в условиях влияния центробежных сил. Фиксируя момент времени и анализируя соответствующие ему пространственные распределения температур, химического состава, скоростей конвективного движения реагентов, получаем информацию о структуре и динамике распространения фронта

экзотермического взаимодействия. Из полученных результатов следует отметить локализацию окислителя в зоне реакции.

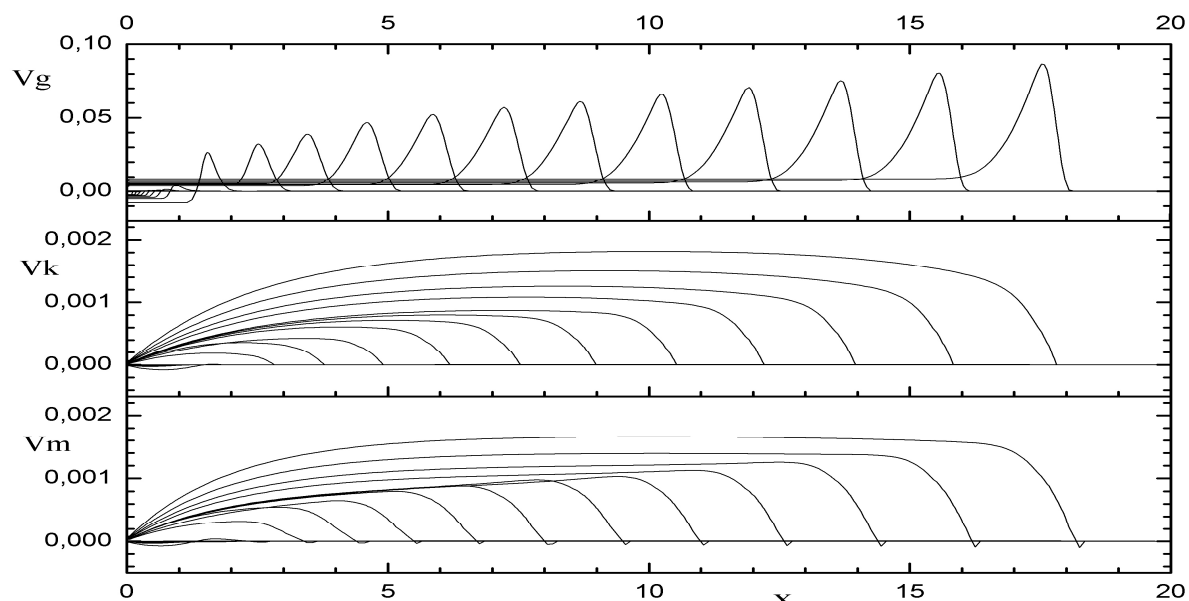


Рисунок 4. Пространственно-временное распределение поля скоростей реагентов в смеси: газ, керамика, металл.

По мере движения волны горения меняется химический состав среды, ее плотность, которые в свою очередь, меняют распределение силового воздействия на многокомпонентную среду. Меняются условия химического взаимодействия, и фронт синтеза выходит на квазистационарный режим. В зависимости от дальнейшего температурного состояния продуктов осуществляется их сепарация. В адиабатических условиях происходит расслоение. В придонной части реактора сосредоточена тяжелая металлическая фаза. Выше располагается керамика, которая защищает металлическую фазу от контакта с газовой средой. Легкая газовая фаза вытесняется из расплава. Эти процессы описываются представленной моделью и реализуются в течении своих характерных времен.

## Литература

- [1] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид, Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Изд. Дом МИСиС, Москва, 2011, С. 377.
- [2] Р.И. Нигматулин, Динамика многофазных сред. Ч. 1., Наука. Гл. ред. Физ.-мат. Лит, Москва, 1987, С. 464.
- [3] К.Г. Шкадинский, Хим. физика, 33 (6), (2014) 42–46.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ ПОРОШКА ТИТАНА НА ИНЕРТНОЙ ПОДЛОЖКЕ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА**

С.В. Костин\*, П.М. Кришеник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*pert@ism.ac.ru](mailto:pert@ism.ac.ru)

Для анализа ячеистых волновых структур в режиме естественной фильтрации газа были предложены многомерные математические модели [1–2]. С помощью численного анализа горения пористых сред были исследованы нестационарные процессы структурированности фронта. Разработана модельная экспериментальная система для анализа неоднородных и ячеистых режимов горения при горении слоя титана в воздухе [3–4]. Результаты экспериментальных и теоретических исследований показали, что в условиях потери устойчивости плоского фронта, дефицита массы активного газа во внутривыводном пространстве могут устанавливаться различные неоднородные режимы распространения фронта, в том числе ячеистые.

Процесс распространения фронта горения пористых сред в реальных условиях, как правило, происходит в условиях теплопотерь. Фундамент представлений о роли теплопотерь при горении газов и важность его учета при волновом превращении химически активных сред был сформулирован Я.Б. Зельдовичем. Потери тепла при горении безгазовых и пористых сред могут быть обусловлены излучением, конвекцией, кондуктивной теплопроводностью, они вызывают перестройку фронтальных режимов, вплоть до срыва горения, влияют на его устойчивость, являются причиной неполноты превращения [5–6].

В представленной работе исследуются ячеистые и неоднородные режимы горения слоя порошка титана на инертной подложке переменного состава. Исследована устойчивость распространения ячеистого режима горения слоя металла в сквозных и полузамкнутых горизонтально расположенных каналах. Проведен экспериментальный анализ перестройки ячеистых и неоднородных фронтальных структур при переходе фронта горения порошка титана над границей раздела разнородных подложек. Исследовано изменение динамики распространения ячеистых режимов горения в переходной зоне.



Для анализа влияния теплотерь на переходные процессы горения, формирование структуры зоны горения и пределов её распространения в горизонтальных плоских воздушных каналах в условиях естественной конвекции газовой смеси разработана экспериментальная модельная система. Моделью плоского канала является металлическая кювета длиной  $L = 120\text{мм}$ , шириной  $64\text{мм}$  и высотой бортика  $H = 9\text{мм}$  (рис. 1). На дно металлической кюветы помещается комбинированная инертная подложка, на которой находится тонкий слой порошка титана. Подложка состоит из стальной пластины длиной  $L/2 = 60\text{мм}$  и толщиной  $\delta = 4\text{мм}$ . Эта пластина контактирует с подложкой из слоя оксида такой же длины и высоты. Сверху кювета прикрывалась полированным кварцевым стеклом длиной  $l = 100\text{мм}$ . При исследовании горения слоя порошка металла в сквозном канале оставляли щели в торцевых частях, а при исследовании горения слоя порошка в полузамкнутом канале оставляли щель у торца противоположному к месту зажигания слоя. После инициирования горения раскаленной спиралью фронт распространялся по поверхности засыпки навстречу источнику газа – к открытой части поверхности слоя порошка титана у противоположного торца канала. Вдоль зазора фильтровалась воздушная смесь, в качестве основных активных компонентов которой рассматривался азот, кислород и пары воды.

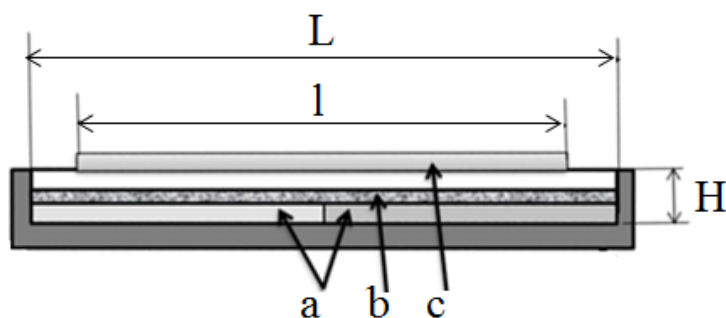


Рисунок 1. Модель плоского канала: а – комбинированная подложка на дне стальной кюветы, б – слой порошка титана, с – кварцевое стекло:  $H$  – высота бортика кюветы,  $L$  – длина кюветы,  $l$  – длина кварцевого стекла.

Характеристики фронта горения слоя титана, находящегося в контакте с инертной средой, существенно зависят от теплообмена между ними. Из-за значительных теплотерь, из слоя титана в инертную подложку фронт горения может искривляться по высоте и становится существенно не одномерным. Из анализа

полученных результатов по горению слоя титана в потоке воздушной смеси на различных инертных подложках следует, что при толщине слоя титана более  $\delta = 2\text{ мм}$  формировался непрореагировавший слой порошка на границе контакта с инертными подложками. Формирование такого слоя приводило к тому, что теплообмен с подложками начинал слабо влиять на распространение ячеистого фронта горения. В экспериментах горения в горизонтально расположенных каналах высота слоя порошка титана задавалась не более  $2\text{ мм}$ . Согласно оценкам, коэффициенты теплопроводности стали  $\lambda_{st}$  и диоксида титана  $\lambda_{ox}$  отличаются более чем в 10 раз, а отношение тепловых активностей этих материалов  $\sqrt{\lambda_{st}\rho_{st}c_{st}}/(\lambda_{ox}\rho_{ox}c_{ox})$  более чем в 3,3 раза. При превышении критической толщины слоя формировался непрореагировавший слой, теплоотвод из зоны реакции и продуктов горения «экранируются» слоем несгоревшего порошка. Из анализа горения термически толстого слоя в безгазовом режиме на инертной подложке получены условия формирования такого слоя через значение параметра  $\varepsilon$  – нормированное отношение тепловых активностей инертного и горючего веществ [7]:

$$\varepsilon = \sqrt{[E(T_a - T_0)/2RT_a^2](\lambda_{Ti}\rho_{Ti}c_{Ti})/(\lambda_i\rho_i c_i)},$$

где  $i$  индекс инертного материала (сталь или диоксид титана),  $Ti$  индекс порошка титана, здесь  $E$  – энергия активации химического превращения,  $T_a$  – адиабатическая температура горения слоя,  $T_0$  – начальная температура. При  $\varepsilon > 1$  фронт горения искривляется, что может привести к формированию непрогоревшего слоя. При  $\varepsilon \leq 1$  фронт горения до срыва горения остается плоским. При  $\varepsilon \rightarrow \infty$  температура на границе горючего вещества и инертного слоя стремится к  $T_0$ .

При горении пористых сред в фильтрационном режиме формирование непрореагировавшего слоя связано не только с теплопотерями в подложку, но и с процессами фильтрации газа в зону реакции внутрь слоя порошка. Учитывая фильтрационные затруднения, в [8] представлены результаты теоретического анализа перехода послойного горения слоя порошка в поверхностный режим. В таких системах существует критическая толщина слоя  $\delta_f^*$ , при превышении которой формируется поверхностный режим горения:  $\delta_f^* \sim k_f P_0^2 / V$ , где  $k_f$  – пористость смеси,  $P_0$  – внешнее давление газа,  $V$  – скорость распространения фронта.

Инертные газовые компоненты и примесные газы, в основном аргон и водород, аккумулируются в окрестности реакционной зоны, препятствуя фильтрации воздушной смеси [9–10]. На рисунке 2 представлено горение слоя титана в сквозном канале в ячеистом режиме, который сформировался при потере устойчивости фронта в условиях дефицита активного газа в зоне реакции. Первую половину площади кюветы занимала подложка из стали, а вторую половину – подложка из диоксида титана. Горение слоя порошка титана инициировалось на стальной подложке.

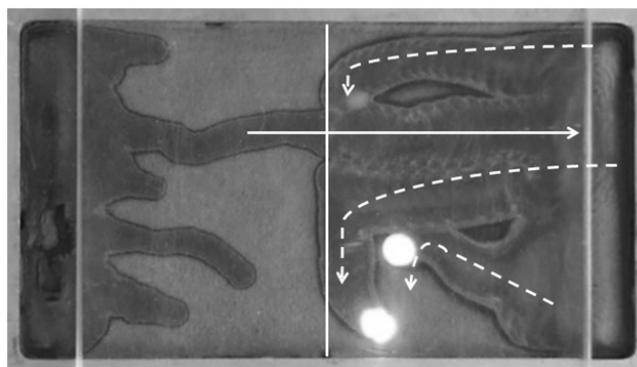


Рисунок 2. Ячеистый режим горения слоя порошка титана при переходе со стальной на оксидную подложку. Вертикальная линия – граница раздела подложек, пунктирные линии со стрелкой – направление движения ячеек.

Теплопотери и торможение фильтрационного газопереноса активных компонентов воздушной смеси в глубь слоя приводили к потере устойчивости плоского фронта и формированию ячеистых структур. При горении слоя порошка на стальной части комбинированной подложки, уже на этапе зажигания происходило формирование высокотемпературных очагов горения. В условиях дефицита активного газа в зоне реакции и теплопотерь «выживала» единственная ячеистая структура. Направление движения ячейки указано сплошной линией со стрелкой. При распространении ячейки над металлической частью комбинированной подложки, значительный теплоотвод из нижних слоев титана и фильтрационные затруднения переноса газа вглубь слоя приводили к тому, что титан сгорал не на всю толщину слоя. В непрореагировавшем прогревом порошке металла выделившийся водород частично растворялся [11], концентрация его в газовом зазоре и порах уменьшалась, что обеспечивало приток активного газа в зону реакции. Средняя скорость распространения ячеистого фронта составляла  $1.1 \text{ мм/с}$ , частота колебаний ячейки  $0.92 \text{ с}^{-1}$ . С приближением ячейки к границе контакта разнородных частей

комбинированной подложки, потери тепла из зоны реакции уменьшаются. Наблюдается устойчивый переход ячейки горения со стальной подложки на оксидную, при этом размер зоны реакции ячейки, распространяющейся над диоксидной подложкой увеличился. Несмотря на уменьшение теплопотерь в подложку, средняя скорость распространения ячеистого фронта уменьшилась до  $0.44\text{мм/с}$ . Колебательный характер распространения ячеистого фронта сохранялся, частота пульсаций ячеистой волны на диоксидной подложке снижалась до  $0.23\text{с}^{-1}$ . После достижения открытого края слоя порошка титана наблюдалось возвратное горение, направление движения ячеек обозначено пунктирными линиями со стрелкой. Однако, повторного пересечения границы подложек в обратную сторону не наблюдалось из-за относительно высоких теплопотерь в стальную подложку. Либо происходило потухание, либо догорание части слоя, лежащего на диоксидной подложке в виде блуждающей ячейки по непрореагировавшей области порошка титана.

Аналогичный результат наблюдался при распространении горения со стальной части комбинированной подложки на оксидную часть в полузамкнутых каналах.

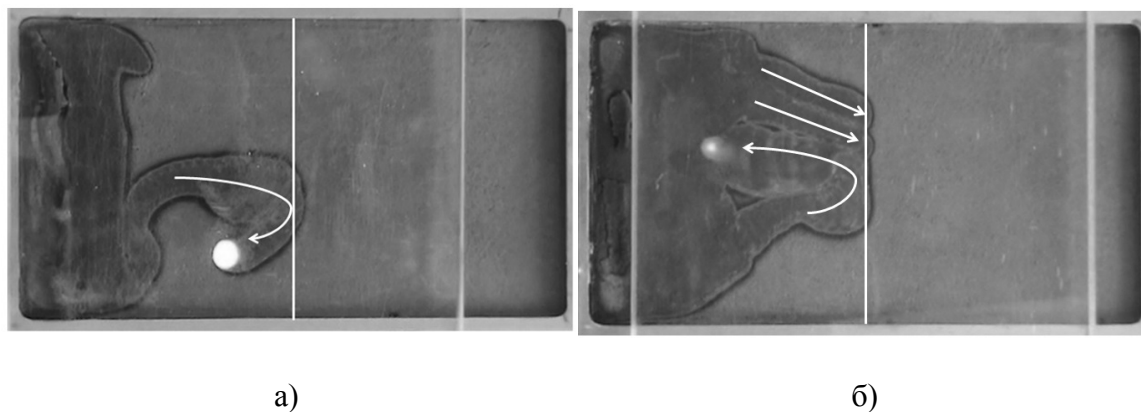


Рисунок 3. Ячеистый режим горения слоя порошка титана при переходе с подложки из диоксида титана на стальную подложку: а) полузамкнутый канал, б) сквозной канал. Вертикальная линия – граница раздела подложек, линия со стрелкой – направление движения ячейки.

При инициировании горения на подложке из диоксида титана в сквозном или полузамкнутом канале формировался ячеистый режим горения (рис. 3). При приближении ячеистой волны к границе контакта наблюдалась перестройка структуры ячеистого фронта, но переход горения порошка титана на металлическую

подложку не реализовался. В этом случае происходило потухание ячейки на границе подложек (рис. 3а), либо разворот и продолжение горения слоя титана на оксидной подложке, в виде блуждающей ячейки (рис. 3б).

## **Выводы.**

Рост теплотерь и ограничение фильтрации реакционно-способного газа – факторы, приводящие к потере устойчивости горения, формированию неоднородного и ячеистого режимов горения.

Уменьшение теплотерь приводит к падению скорости распространения ячеистого горения при одновременном росте интенсивности химического взаимодействия порошка титана с воздушной смесью. При распространении ячеистого фронта горения слоя порошка титана на комбинированной подложке возможен срыв волны горения при подходе фронта к границе подложки с большей тепловой активностью, а также разворот и продолжение горения в ячеистом режиме по непрореагировавшей части порошка. Переход ячеистого фронта горения слоя порошка титана над границей подложек приводит к перестройке структуры ячеистого фронта, изменению толщины реагирующего слоя, скорости фронта, автоколебательных характеристик распространения ячеистых структур.

Существует критическая толщина слоя порошка титана, когда участие в реакции газообразных компонентов разной активности, теплотерь в инертную подложку, фильтрационного газообмена определяют не только полноту реакции, но и химический состав образующегося продукта.

## **Литература**

- [1] А.Н. Фирсов, Н.И. Озерковская, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 46 (4), (2010) 3–12.
- [2] Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 46 (5), (2010) 28–36
- [3] С.В. Костин, К.Г. Шкадинский, ДАН, 55 (11), (2010) 182–185.
- [4] С.В. Костин, П.М. Кришеник, Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 48 (1), (2012) 1–9.
- [5] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 16 (1), (1980) 36–41.
- [6] С.В. Костин, П.М. Кришеник, К.Г. Шкадинский, ФГВ, 50 (1), (2014) 3–12.
- [7] С.С. Рыбанин, С.Л. Соболев, ФГВ, 25 (5), (1989) 16–25.
- [8] А.В. Грачев, Т.П. Ивлева, ФГВ, 35 (2), (1999) 16–22.
- [9] К.Г. Шкадинский, Н.И. Озерковская, П.М. Кришеник, ФГВ, 43 (3), (2007) 35–41.

- [10] П.М. Кришеник, С.А. Рогачев, К.Г. Шкадинский, *Химическая физика*, 33 (3), (2014) 52–61.
- [11] S.L. Kharatian, E.V. Aghababyan, A.G. Merzhanov, *Archiv. Combust.*, 5 (1), (1985) 3–33.

## КОНДУКТИВНЫЙ И КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ Ti+0.5C В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*lisina@ism.ac.ru](mailto:lisina@ism.ac.ru)

Полученные ранее результаты по сжиганию смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота позволили сделать вывод, что кондуктивный режим, предполагающей полный прогрев смеси в волне горения, уже при перепадах давления меньше 1 атм может смениться другим, которые далее называется конвективным режимом горения [1, 2].

Цель настоящей работы – определить области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированной смеси Ti+0.5C при изменении величины спутного потока азота и разработать приближенный метод расчета параметров газового потока на границе изменения режимов, использующий экспериментальные данные.

Исходные вещества, методика приготовления гранул и экспериментальная установка для сжигания гранулированных смесей описаны в [2]. Для теоретического расчета коэффициента теплообмена необходимо знать массовый расход газа. Поэтому определялась зависимость расхода газа перед сжиганием  $Q$  от избыточного давления  $\Delta P$  на верхнем торце засыпки. Результаты представлены в первых двух столбцах таблицы 1.

Таблица 1. Коэффициенты теплообмена для разных параметров потока азота.

| $\Delta P$ , атм | $Q$ , л/ч | $\alpha_h$ , Вт/м <sup>2</sup> ·К | $\alpha_h^* = F \cdot \alpha_h$ ,<br>Вт/м <sup>2</sup> ·К |
|------------------|-----------|-----------------------------------|---|
| 0,1              | 210       | 66                                | 593   |
| 0,25             | 425       | 134                               | 1200  |
| 0,5              | 694       | 219                               | 1990  |
| 0,75             | 890       | 281                               | 2513  |
| 1                | 1055      | 333                               | 2979  |

Затем проводились эксперименты по определению зависимости скорости горения смеси  $Ti+0.5C$  от расхода газа. Средние значения скорости горения приведены на рисунке 1, кривая 1. Разброс экспериментальных данных не превышал 10%.

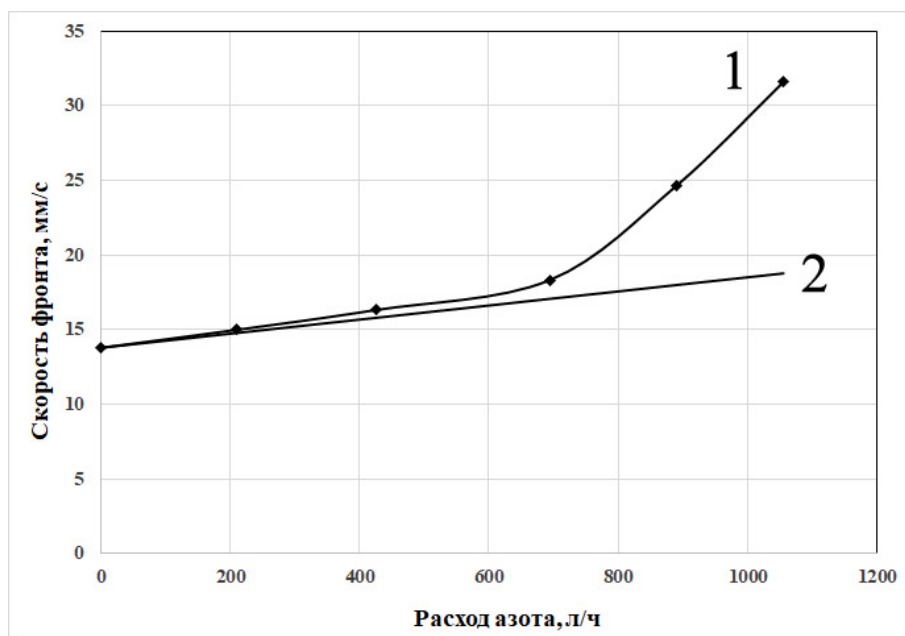


Рисунок 1. Сравнение экспериментальной зависимости скорости горения от объемного расхода азота (кривая 1) с расчетами по теории фильтрационного горения (кривая 2).

Во всем диапазоне изменения расхода газа скорость горения в потоке азота выше, чем без потока (рис. 1). Кроме того, в области расхода вблизи 700 л/ч наблюдается отчетливое изменение характера зависимости, а именно, с увеличением расхода газа имеет место более быстрый рост скорости горения.

Результаты расчета скорости по теории фильтрационного горения [3], предполагающей полный прогрев частиц в волне горения, с учетом экспериментально определенной скорости горения без потока, равной 13,8 мм/с, показаны на рисунке 1 (кривая 2). Отметим, что вычисленные значения дают верхнюю оценку для скорости горения гранулированных смесей, так как при расчетах использовались значения плотности азота и теплоемкости титана при комнатной температуре. Как видно из рисунка, расчетные данные хорошо соответствуют экспериментальным для расхода азота  $Q < 600$  л/ч ( $\Delta P < 0,5$  атм) и значительно меньше экспериментальных при дальнейшем увеличении



расхода газа. Следовательно, полученные в экспериментах значения прибавки скорости горения при больших значениях потока азота нельзя считать вызванными фильтрующимся потоком азота в предположении о полном прогреве гранулированной смеси. На возможность реализации конвективного режима горения в области  $0,5 \text{ атм} \leq \Delta P \leq 1 \text{ атм}$  указывает сравнение времени прохождения фронта по грануле (характерный размер 1 мм), равного  $0,055 \div 0,032 \text{ с}$ , и времени полного прогрева гранулы 0,25 с.

Расчет коэффициента теплообмена гранулированной смеси с азотом  $\alpha_h$ , необходимого для вычисления скорости горения смеси в конвективном режиме, основан на результатах работы [4]. Полученные величины  $\alpha_h$  для разных значений потока азота приведены в таблице 1.

С использованием подхода, примененного в работе [2], и на основе экспериментальных данных для горения гранулированной смеси  $Ti+0.5C$  был определен коэффициент теплообмена  $\alpha_h^*$  ( $\alpha_h^* = 2979 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ) между фильтрующимся газом и смесью  $Ti+0.5C$  при расходе, соответствующем перепаду давления  $\Delta P = 1 \text{ атм}$ .

Видно, что коэффициент теплообмена  $\alpha_h^*$ , рассчитанный с учетом экспериментальных данных, примерно на порядок больше теоретического значения  $\alpha_h$ . Будем считать, что формулы работы [4] правильно отражают зависимость коэффициента теплообмена от расхода газа. Тогда эффективные коэффициенты теплообмена  $\alpha_h^*$  для других расходов, при избыточных давлениях  $\Delta P < 1$ , можно получить умножением коэффициентов теплообмена  $\alpha_h$  на множитель, который равен отношению  $\alpha_h^*/\alpha_h$  при  $\Delta P=1$ . Результаты вычислений  $\alpha_h^*$  для каждого значения расхода азота также приведены в таблице 1.

По значениям эффективного коэффициента теплообмена, используя значения температуры воспламенения гранул в азоте и температуры горения смеси  $Ti+0.5C$  [2], можно определить расчетное время воспламенения гранулы потоком газа для каждого расхода [5]. Важно отметить, что коэффициент теплообмена, и, следовательно, скорость горения в конвективном режиме зависит не только от максимальной температуры горения, как это имеет место в классической теории [3], но и от температуры воспламенения гранулы. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили получить убедительные доказательства существования конвективного режима горения

гранулированной смеси  $Ti+0.5C$  при низких давлениях и относительно небольших расходах азота.

### **Литература**

- [1] B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov, Combustion, explosion and shock waves, 49 (5), (2013) 555–562.
- [2] Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Химическая физика, 36 (9), (2017) 1-11. (B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, Russian Journal of Physical Chemistry B, 11 (5), (2017) 798–807.
- [3] А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Распространение тепловых волн в гетерогенных средах, Наука, Новосибирск, 1988, С. 9–51.
- [4] М.А. Гольдштик, Процессы переноса в зернистом слое, ИТФ СО АН СССР, Новосибирск, 1984.
- [5] Лыков А.В., Теория теплопроводности, Высшая школа, Москва, 1967.

## ВЛИЯНИЕ СПУТНОГО ПОТОКА ГАЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЕВОЙ СВЯЗКОЙ

Р.А. Кочетков<sup>1\*</sup>, Б.С. Сеплярский<sup>1</sup>, Т.Г. Лисина<sup>1</sup>, Н.И. Абзалов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

[\\*numenor@ism.ac.ru](mailto:*numenor@ism.ac.ru)

В работе проведено исследование закономерностей синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты с использованием титана разных марок (ПТМ и ПТМ-1) в спутном потоке инертного и активного газа. В более ранних работах, посвященных исследованию закономерностей горения гранулированных смесей Ti-C, было показано, что после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом [1]. Поэтому, можно ожидать, что использование гранулированной шихты вместо порошковой для синтеза карбида титана с металлической связкой позволит получить не спек, а гранулы размерами порядка 1 мм, размол которых до порошкообразного состояния окажется менее энергозатратным.

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 1, структура порошков титана представлена на рисунке 1.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты.

|                                | марка | Размеры частиц |              |
|--------------------------------|-------|----------------|--------------|
|                                |       | до 50% масс.   | до 90% масс. |
| Титан                          | ПТМ   | <61мкм         | <107мкм      |
| Титан                          | ПТМ-1 | <105мкм        | <169мкм      |
| Сажа                           | П-803 | <2,5мкм        | <4мкм        |
| Никель                         |       | <100мкм        | <150мкм      |
| Поливинилбутираль              |       |                |              |
| Спирт этиловый технический 95% |       |                |              |

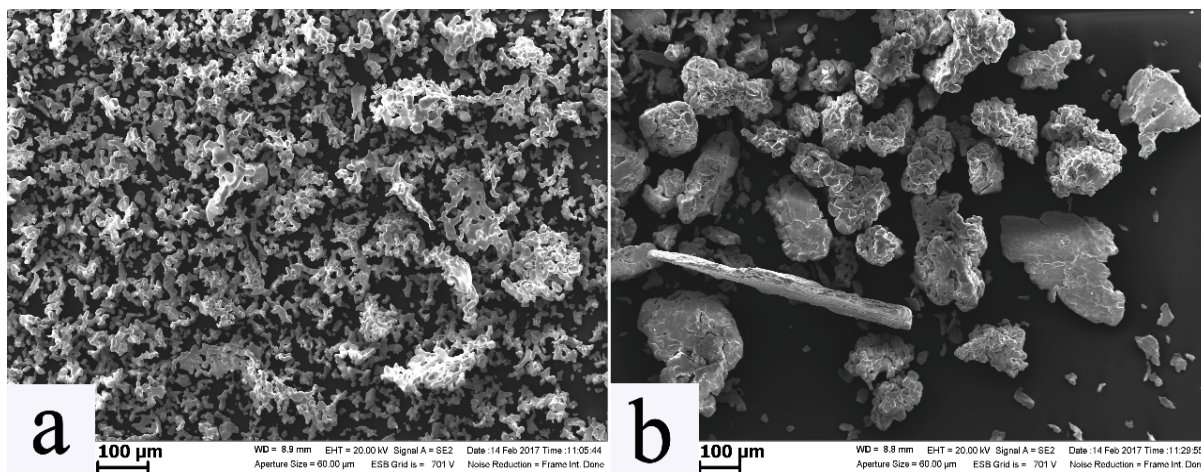


Рисунок 1. Микрофотографии порошков титана марки ПТМ (а) и ПТМ-1 (б).

Эксперименты показали, что горение смесей  $Ti+C+25\%Ni$  зависит от удельной поверхности и морфологии частиц титана. Для титана марки ПТМ процесс идет с длительным послесвечением вслед за прохождением фронта горения, как и для прессованных образцов [2], фазовый состав продукта ( $TiC$ ,  $Ni$ ) соответствует термодинамическим расчетам (рис. 2). Для объяснения особенностей синтеза был предложен двухстадийный механизм взаимодействия системы  $Ti+C+25\%Ni$ . При горении смеси на основе титана марки ПТМ-1 послесвечение отсутствует, а фазовый состав продукта включает интерметаллиды (рис. 2).

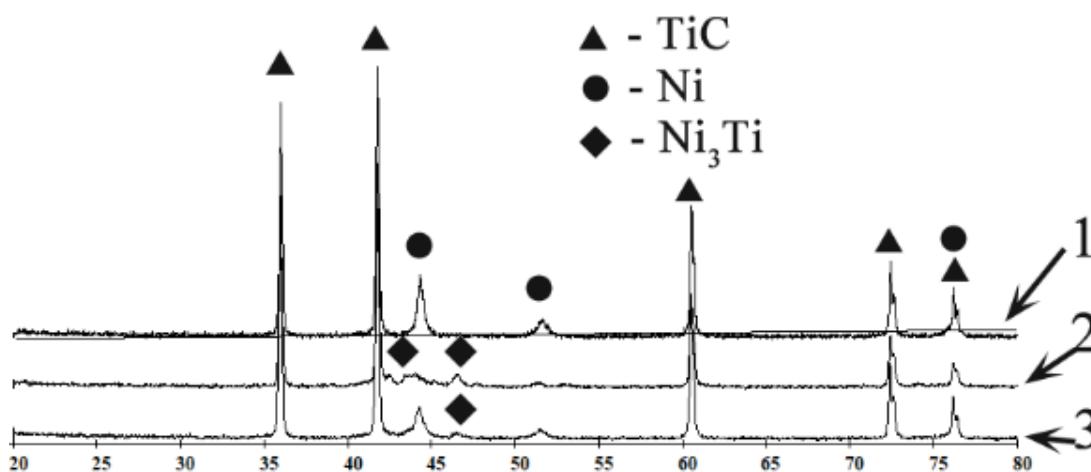


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси  $Ti+C+25\%Ni$ : 1 – без потока газа на основе титана марки ПТМ; 2 – марки ПТМ-1; 3 – смеси титанов марки ПТМ-1 и ПТМ в равных долях.

Для проверки предположения о том, что замена части титана марки ПТМ-1 может привести к снижению содержания интерметаллидов в продуктах, были проведены эксперименты по сжиганию порошковых и гранулированных смесей Ti+C+25%Ni, в которых 50% титана марки ПТМ-1 были заменены на титан марки ПТМ. Исследования показали, что для этой смеси процесс горения идет с послесвечением. Скорость горения такой гранулированной смеси (титан ПТМ/ПТМ-1) 20 мм/с соответствовала средней скорости между скоростями горения составов с титанами отдельных марок (27 мм/с для смеси с титаном марки ПТМ и 11 мм/с – с титаном марки ПТМ-1). Рентгенофазовый анализ показал наличие интерметаллидов в продуктах, но в меньшем количестве, чем для смеси на основе титана марки ПТМ-1 (рис. 2).

Для гранулированных смесей на основе титана марки ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1 получен важный результат. Оказалось, что проведение синтеза в потоке азота позволяет изменить фазовый состав продуктов горения: по данным РФА исчезли интерметаллиды и состав стал идентичен продуктам, полученным из титана марки ПТМ. Следует отметить, что продукт синтеза в потоке азота представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных гранул, которые легче поддавались измельчению, нежели продукты горения без продува газом или в потоке аргона, что имеет важное практическое значение для получения порошков карбида титана с никелевой связкой.

## **Литература**

- [1] B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, S.G. Vadchenko, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 52 (6), (2016) 665–672.
- [2] A.S. Rogachev, V.M. Shkiro, I.D. Chauskaya, M.V. Shvetsov, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24 (6), (1988) 720–726.

## ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

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

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

\*[nmrubtss@mail.ru](mailto:nmrubtss@mail.ru)

Каталитическая химия окисления водорода на благородных металлах исследована в [1, 2]. Каталитическое горение имеет практическое значение, например, при дожигании топлива [3], в химических реакторах каталитического горения [4], для обеспечения взрывобезопасности на АЭС, каталитические рекомбинаторы [5]. Мы наблюдали ячеистые режимы горения 40%-й смеси  $H_2$  с воздухом в присутствии Pt проволоки в интервале 270–350°C [6]. Установлено, что эти режимы вызваны каталитическим действием Pt-содержащих частиц, образованных при термическом разложении нестабильного диоксида Pt в газовой фазе. Как известно, диоксид платины стабилен до 500°C [7]. Это означает, что диоксид Pt и металл Pt в форме молекул или кластеров сосуществуют в газообразной фазе при  $T > 500^\circ C$ .

Таким образом, описание воспламенения  $H_2$  над Pt должно учитывать нагревание поверхности Pt до температуры теплового воспламенения каталитической реакцией окисления  $H_2$  и десорбцию носителей цепи в результате той же самой поверхностной реакции. Возможно, что вклад одного из процессов меньше, чем другого. Действительно, воспламенение наблюдается, только если поверхность Pt раскаляется [8]. Работа посвящена установлению сравнительного вклада механизмов воспламенения за счет теплового нагревания поверхности Pt и десорбции активных центров в объём. Опыты проводили с газовыми смесями 40%  $H_2$ –воздух при 270–350°C. Нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см был снабжён оптическим кварцевым окном (рис. 1). Регистрация воспламенения и распространения пламени была выполнена посредством цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью до необходимого давления. Электромагнитный клапан использовался, чтобы открыть и закрыть газовые коммуникации. Pt фольгу 12×6 см и 0.3 см толщиной или Pt проволоку 6 см длиной и 0.2 см в диаметре помещали в

реактор. Проволоку Pt использовали для поджига и для измерения температуры провода как плеча мостовой схемы. Температуру фольги Pt во время воспламенения оценивали посредством двухлучевого пирометра (рис. 1). Общее давление в реакторе измеряли вакуумметром.

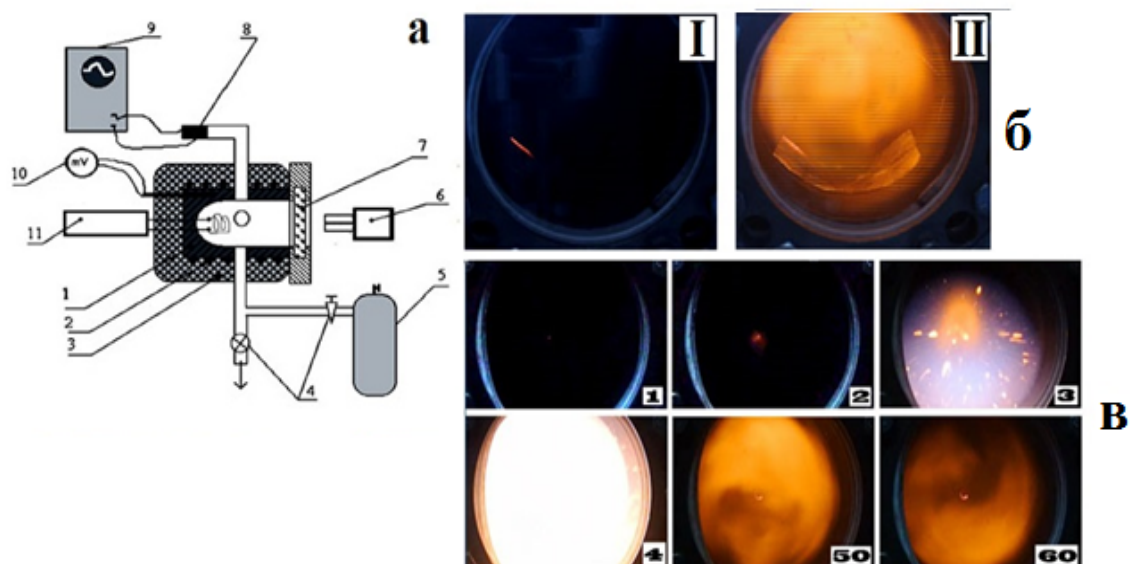


Рисунок 1. Схематическая диаграмма экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – электронагреватель, 3 – тепловая изоляция, 4 – клапаны, 5 – смеситель, 6 – цифровая видеочка (или ругometer в случае фольги Pt, рис. 1б), 7 – оптическое окно, 8 – преобразователь давления, 9 – АЦП-преобразователь, 10 – цифровой вольтметр, 11 – мост измерения с проволокой с качестве плеча мостовой схемы; б – I-Pt фольга в реакторе перед воспламенением; фольга II-Pt в реакторе после воспламенения (фольга освещена пламенем 40% H<sub>2</sub> – воздух); с – скоростная регистрация воспламенения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух на Pt проволоке, 600 с<sup>-1</sup>. Первый номер кадра соответствует моменту начала свечения Pt провода.

Отметим, что задержки воспламенения на Pt фольге могут достигнуть десятков секунд при температуре < 260°C для самого первого эксперимента, в котором поверхность Pt еще не взаимодействовала с активными центрами воспламенения.

В следующей группе экспериментов температура фольги Pt во время воспламенения была оценена с помощью двухлучевого пирометра. Поскольку фольга Pt не нагревается однородно (рис. 1б), в первом эксперименте определяли место разогрева фольги Pt; во втором оба луча направляли на это место, чтобы измерить температуру.

Температура нагретого участка составила 584°C. Это нижняя граница фактической температуры центра воспламенения, поскольку фольга нагревается неравномерно. Однако, этой температуры достаточно, чтобы зажечь смесь 40% H<sub>2</sub> – воздух [9].

Таким образом, Pt действует как источник тепла, подобный вольфрамовой проволоке, нагретой внешним источником. Однако в нашем случае этим источником является поверхностная каталитическая реакция.

Для изучения её роли в следующем ряде экспериментов Pt проволока использовалась и для поджига и для измерения температуры как плечо мостовой схемы (рис. 1а). Типичные последовательности структур быстродействующей съемки распространения фронта пламени (ФП) в газовой смеси приведены на рисунке 1в. На 3-м кадре наблюдается ячеистая, клеточная структура ФП согласно [6]. На рисунке 2а приведена осциллограмма одновременной регистрации сигналов от датчика давления и Pt проволоки как плеча мостовой схемы. Видно, что общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения (рис. 2а). Поскольку Pt проволока, подобно Pt фольге, прогревается неоднородно, а также требуется определенное время, чтобы нагреть проволоку, измеренные температуры являются нижними границами реальной температуры очага воспламенения (рис. 1в, кадр 1, кадр 2).

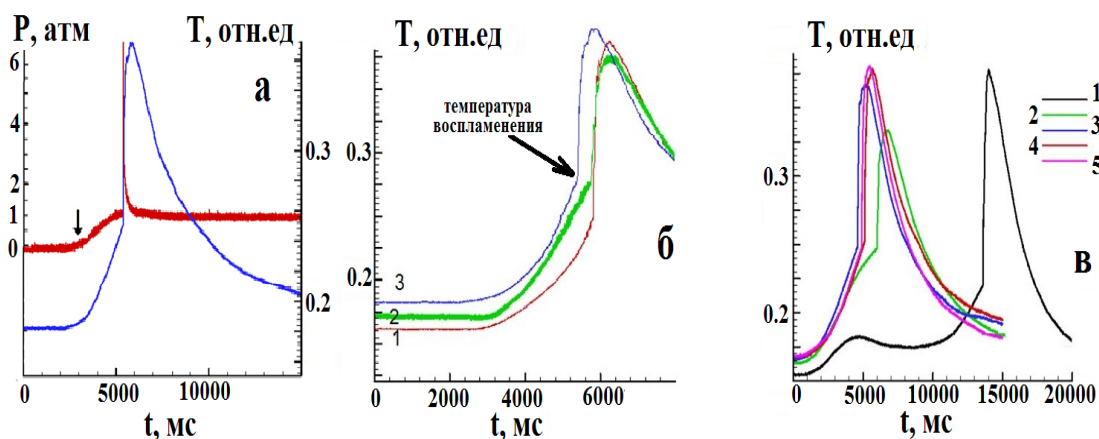


Рисунок 2. Термограммы процессов горения.

Оценим нижнюю границу значения температуры, которая достаточно, чтобы зажечь горючую смесь. Из представленных зависимостей температуры при инициированном Pt, видно, что различие между начальными температурами для, например, 300°C (зеленая кривая) и 320 С (синяя кривая) включает ~ 0.01 отн. ед, поэтому различие



между начальной температурой и температурой воспламенения при 5900 мс составляет  $\sim 0.1$  отн. ед (рис. 2б). Поэтому заниженное граничное значение температуры может быть оценено как  $20^\circ\text{C} (0.1/0.01) = 200^\circ\text{C}$ , т.е. нижний предел температуры воспламенения составляет  $\sim 200^\circ\text{C} + 300^\circ\text{C} = 500^\circ\text{C}$ . Это значение соответствует полученным выше заключением, что Pt действует как источник тепла, подобный проволоке, нагретой внешним источником.

Укажем, что задержки воспламенения заметно отличаются,  $\tau$  для экспериментов:  $\tau (280^\circ\text{C}) = 35$  с,  $\tau (300^\circ\text{C}) = 10$  с,  $\tau (320^\circ\text{C}) = 7.5$  с (рис. 2б). Таким образом, как отмечено выше,  $\tau$  имеет наибольшее значение для первого эксперимента при  $280^\circ\text{C}$ . На «свежей» поверхности Pt температура воспламенения также на  $20^\circ\text{C}$  ниже (красная кривая). Это означает, что состояние поверхности необработанной Pt обеспечивает наиболее низкую температуру воспламенения.

В следующих экспериментах была изучена зависимость поверхностного состояния Pt проволоки (начинающаяся со «свежего») от количества воспламенений. Самое высокое значение задержки воспламенения наблюдается при первом эксперименте (рис. 2в). Также видно, что на «свежей» поверхности Pt смесь  $40\%\text{H}_2$  – воздух в момент 4.5 с почти воспламеняется; приблизительно к тому же моменту, происходит воспламенение над обработанной воспламенениями поверхностью Pt. Над «свежей» поверхностью во временном интервале между 4.5 с и 14 с поверхность так или иначе изменяется; тогда воспламенение происходит. Кроме того, кривая 1 расположена ниже, чем другие. Это означает, что зависимость сопротивления от температуры различна для «свежей» поверхности Pt и обработанной Pt. Как показано в [6], до воспламенения поверхность Pt покрыта слоем диоксида Pt; после воспламенения часть слоя диоксида Pt выходит в объём при нагревании и распространяется по объёму реактора. Таким образом, после первого воспламенения часть поверхностного слоя диоксида платины претерпит определённые изменения, и у него не будет времени, чтобы восстановиться до исходного состояния к следующему воспламенению. Таким образом, первое воспламенение происходит над наиболее плотным слоем диоксида Pt, следующие воспламенения происходят над поверхностью другого состава, установление которого требует использования методов Оже или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты, полученные выше, позволяют сделать вывод, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобный, скажем,

вольфрамовой проволоке, нагретой внешним источником. Однако в данном случае Pt нагревается внутренним источником, а именно поверхностной каталитической реакцией. Также следует принять во внимание, что поверхностный слой изменяется во время воспламенений от диоксида Pt до состава со свойствами, отличающимися от PtO<sub>2</sub>.

## Литература

- [1] Yohannes Ghermay, John Mantzaras, Rolf Bombach and Konstantinos Boulouchos, *Combustion and Flame*, 158, (2011) 1491–1505.
- [2] M. Maestri, A. Beretta, T. Faravelli, G. Groppi, E. Tronconi, D.G. Vlachos, *Chem. Eng. Sci.*, 63, (2008) 2657-2688.
- [3] Schmidt, T. in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Vol. 2 A. Crucq, Ed. Elsevier, Brussels, 1990, P. 55.
- [4] Trimm, D. L. Catalytic combustion (review) *Appl. Catal.*, 7, (1983) 249–277.
- [5] Safety of nuclear power plants: Design safety requirements safety standards series No. NS-R-1 International atomic energy agency VIENNA, 2000.
- [6] N.M. Rubtsov, A.N. Vinogradov, A.P. Kalinin, A.I. Rodionov, K.Ya. Troshin, G. I. Tsvetkov, V.I. Chernysh, *Mendeleev Commun.*, 26, (2016) 160–163.
- [7] J.C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 8, (1964) 50–57.
- [8] N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, K.Ya. Troshin, V.I. Chernysh and G.I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.*, 22, (2012) 222–224.
- [9] Lewis B., Von Elbe G., *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. New York, London. Acad. Press. 1987, p.566.

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКА ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ДАВЛЕНИЯ СО СДВИГОМ

П.М. Бажин\*, А.М. Столин, М.В. Михеев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*olimp@im.ac.ru](mailto:*olimp@im.ac.ru)

Механические воздействия – эффективный способ влияния на структуру и свойства конечных материалов. Новые возможности при получении порошков тугоплавких соединений и изделий из них открываются при использовании совместного действия сдвигового деформирования и давления в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1, 2]. В последние два десятилетия процесс кручения (сдвига) под высоким давлением (КВД) становится популярным как один из методов реализации процесса интенсивной пластической деформации, который используется для получения ультрамелкозернистой структуры в материалах [3]. В наши дни КВД используется как мощный научный инструмент для изучения структурных и multifunctionальных свойств объемных наноструктурированных материалов в различных областях науки и техники.

Однако, влияние давления со сдвигом при синтезе неорганических материалов является малоизученной проблемой в области СВС. Изучение влияния на процесс технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, позволит повысить физико-механические характеристики получаемого порошка [4, 5]. При подобном подходе появляется возможность создания новых передовых технологий получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза [6]. Новый технологический процесс требует разработки специального экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов.

При получении порошков тугоплавких соединений методом СВС существует проблема измельчения продуктов после синтеза, которые обычно получают в виде спека, обладающего большой прочностью. В связи с этим требуется дополнительная технологическая операция его измельчения, которое осуществляется в шаровых мельницах и атриторах. При этом, ввиду высокой твердости СВС-материалов, измельчение требует больших усилий, порошок загрязняется металлом.

В настоящей работе условие влияния давления со сдвигом на синтез материалов реализовано в ротационной установке закрытого типа. Эксперименты проводились без вращения ротора и при частоте его вращения 60–1200 об/мин. Среди технологических параметров, влияющих на синтез порошковых материалов методом СВС в условиях давления со сдвиговым деформированием являются: давление подачи, скорость вращения ротора, время задержки перед деформированием, время деформирования. Было проведено исследование влияния указанных параметров на количество и качество синтезированного порошка. Показано, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу в процессе синтеза, можно существенным образом влиять на размер зерна, его форму и морфологию.

Работа выполнена в рамках выполнения Гранта Президента РФ № МК-3213.2017.8.

#### Список литературы:

- [1] A.G. Merzhanov, *Advanced materials*, 4, (1992) 294–295.
- [2] А.Г. Мержанов. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка, из-во «Территория», 2003. 368 с.
- [3] Р.З. Валиев, Г.И. Рааб, А.В. Боткин, С.В. Дубинина, *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 8, (2012) 44–47.
- [4] А.М. Столин, П.М. Бажин, М.В. Михеев, М.Р. Филонов, Д.В. Кузнецов, *Новые огнеупоры*, 6, (2015) 56–61.
- [5] P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, M.V. Mikheyev, *Advanced materials and technologies*, 1, (2016) 4–8.
- [6] А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия»; под науч. ред. В.Н. Анциферова. Москва, 2007, 567с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Г.В. Трусов<sup>1,2\*</sup>, А.Б. Тарасов<sup>2,3</sup>, Д.О. Московских<sup>2</sup>, А.С. Рогачев<sup>1,2</sup>,  
А.С. Мукасян<sup>2,4</sup>

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

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup> Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам, США

\*[german.v.trusov@gmail.com](mailto:german.v.trusov@gmail.com)

Никель, наиболее, востребованный материал для научных и промышленных применений. Он широко используются в различных формах и модификациях в качестве катализаторов, магнитных материалов, для медицинских целей [1]. Несмотря на множество различных подходов, разработанных для получения никеля с требуемыми свойствами, прямой синтез однофазных материалов до сих пор привлекает большое внимание.

Как было показано недавно в научной литературе, метод «горение растворов» является одним из наиболее перспективных кандидатов для производства никеля с управляемыми свойствами [2]. Метод основан на использовании сильно экзотермических самораспространяющихся окислительно-восстановительных реакций между нитратами металлов и органических «топлив», которые смешиваются на молекулярном уровне в водном растворе. Нагрев реакционного раствора приводит к испарению воды и образованию гомогенной реакционной смеси, с последующим инициированием экзотермической реакции с последующим выделением большого количества тепла. Интенсивный адиабатический саморазогрев окружающей среды и выделение большого количества газообразных продуктов способствует образованию нанокристаллических агрегатов, представляющих собой каркасную структуру. Дальнейшее развитие метода направлено на преодоление агрегации наночастиц.

В настоящей работе мы разработали реакцию горения раствора в отдельных каплях микронных размеров, генерируемых ультразвуковым генератором аэрозолей с использованием окислителя и топлива, а именно нитрата никеля и глицина. Реакционный водный раствор распыляется в предварительно нагретую до 800°C кварцевую трубчатую печь для получения серого порошка в зависимости от

температуры и скорости движения аэрозольного потока. Фазовый состав, морфология и оптические свойства порошков были изучены методами РФА, СЭМ, ПЭМ и адсорбции БЭТ. Магнитный порошок, полученный при высокой температуре и низкой скорости потока, характеризуется хорошо закристаллизованной однородной фазой металлического никеля. Порошок состоит из не агрегированных полых микронных сфер со сложной внутренней структурой и демонстрирует высокие значения удельной площади поверхности.

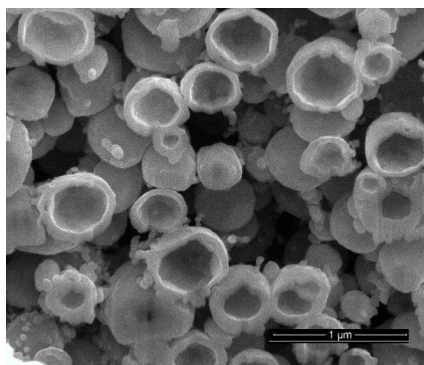


Рисунок 1. Микроструктура высокопористого материала никеля, состоящего из металлических микросфер никеля.

Металлические пористые материалы на основе порошков никеля используются в качестве изоляционного материала в системах тепловой защиты (TPS) на многоразовых ракетах-носителях, а также в системах электромагнитной защиты от ЭМИ-излучения.

Для получения такого нового материала, синтезированный порошок никеля спекается методом ИПС (SPS – Spark Plasma Sintering), для создания ячеистой пористой структуры (рис. 1), состоящей из металлических микросфер, в которых место межкристаллитных макропор выполняет внутренняя полость микросфер, оболочки которых соединяются перешейками в процессе спекания. Результаты измерения температуропроводности показывают, что металлические образцы, спеченные нанотонкостенными стенками никелевых микросфер, обладают чрезвычайно низкой теплопроводностью, что подтверждает их использование в качестве материалов для тепловой защиты.

## **Литература**

- [1] Aruna S.T., Mukasyan A.S., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, (2008), 44–50.

- [2] Manukyan K., Cross Allison, Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A., Wolf Eduardo E., and Mukasyan A., *J. Phys. Chem. C*, 117, (2013), 24417–24427.

## СВС НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ Si-C-N-O

Т.В. Баринава\*, В.Ю. Баринов, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина

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

\* [tbarinova@ism.ac.ru](mailto:tbarinova@ism.ac.ru)

Цель работы: получение наноразмерных композиционных порошков в системе Si–C–N–O. Композиционные порошки тугоплавких соединений кремния благодаря своим физико-химическим и термомеханическим свойствам, являются потенциально привлекательными материалами для получения керамики широкого спектра технических применений [1, 2]. Использование наноразмерных порошков, как ожидается, должно обеспечить более тонкое и более однородное распределение фаз в керамических материалах, чем в случае использования смеси, состоящей из более крупных кристаллов, и создать большую возможность для моделирования микроструктуры композитных керамик.

Для выполнения поставленной цели изучали горение смесей кремния и сажи в азоте в присутствии добавок  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Железо, присутствующее в добавке, является эффективным катализатором в процессах азотирования кремния. Введение щавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  активизирует горение кремния в азоте и приводит к образованию композиционных порошков на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC и  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [3]. Термическое разложение соли  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в азоте происходит в области температуры 130 – 420°C с образованием газообразных CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и твердых  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe в виде реакционно-активных наночастиц [4]. Присутствие в реагирующей системе реакционно-активных продуктов распада  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и сажи должно активизировать физико-химические процессы и массоперенос с участием жидкой и газовой фаз и способствовать образованию продуктов горения в виде наноразмерных частиц.

В работе использовали Si марки КРО со средним размером частиц 12 мкм, сажу марки П 804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и  $S_{уд.} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ , кристаллогидрат оксалата железа  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (далее по тексту FOX). Смешивание шихтовых составов осуществляли в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 мм и высотой 70 мм и сжигали в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Стакан располагали горизонтально,



образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой проволокой через промежуточный слой порошка титана. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Соотношение между фазами продукта рассчитывали по методу корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью электронного микроскопа LEO-1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

В исследуемых условиях синтеза организовать горение смесей  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  во всем диапазоне варьирования состава смесей при давлениях азота до 9 МПа не удалось. Введение в состав смеси  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  добавок  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приводило к активации процесса и прохождению реакции в самоподдерживающемся режиме.

В результате СВС все образцы продуктов горения были получены в виде цилиндрических блоков, состоящих из плотной краевой поверхности (толщина 3 – 4 мм) и рыхлой основной массы. В некоторых экспериментах на поверхности сгоревших образцов мог присутствовать непрореагировавший слой исходной шихты толщиной до 1 мм, что, очевидно, связано с теплопотерями в процессе синтеза из-за малого диаметра образца.

Согласно данным РФА, в результате синтеза получены композиционные порошки, содержащие SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Соотношение фаз в полученных порошках зависит от состава шихты и начального давления азота. Также на дифрактограммах продуктов горения присутствуют рефлексы, указывающие на образование силицидов железа: FeSi и  $\text{FeSi}_2$ .

Определена оптимальная область параметров синтеза продукта, содержащего максимальные количества  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (75 %) или SiC (65%). Количество свободного кремния в продуктах горения не превышало 3%. Установлены зависимости фазового состава продуктов горения от состава шихты и давления азота. Показано, что зависимость образования  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  от начального давления азота носит экстремальный характер. С ростом содержания сажи в шихте наблюдается снижение в продуктах горения содержания  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  и увеличение количества SiC. Оптимальное содержание  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в шихте для получения продукта с высоким содержанием  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (75%) составляет 0,005 М. Дальнейшее повышение содержания добавки  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в шихте не сказывается на образовании  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . При содержании добавки менее 0,003 М организовать горение шихтовых составов  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  не удалось.

Изучение микроструктуры полученных порошков показало, что порошки состоят из наноразмерных кристаллов различной морфологии – волокон, пластинчатых кристаллов, сфер, нитей (рис. 1).

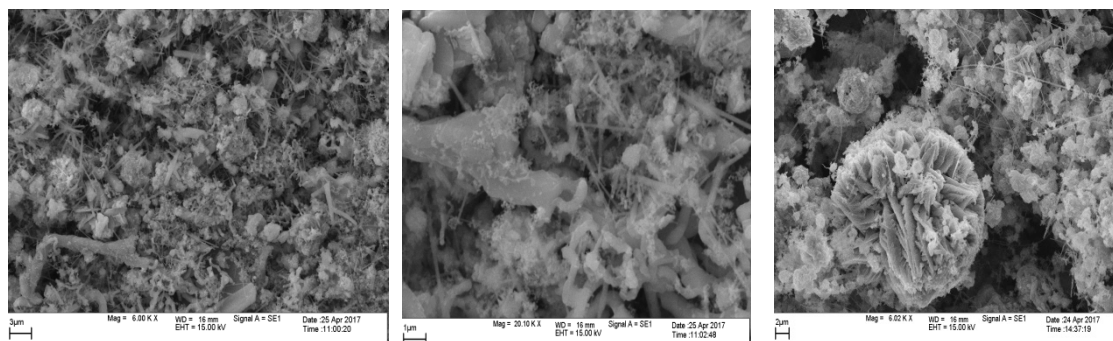
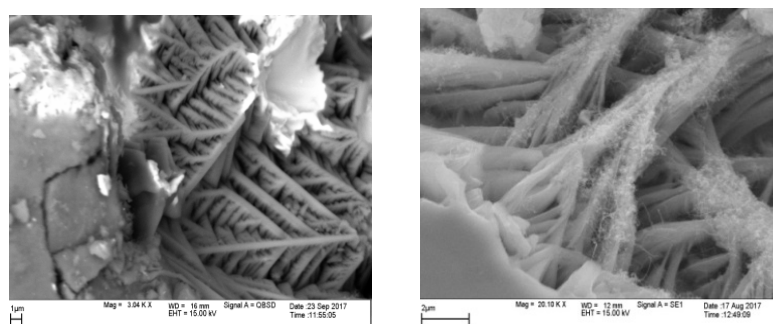


Рисунок 1. Структура продукта горения, содержащего 61 % SiC, 30 % Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 4 % β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 5 % α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при различных увеличениях.

Показано, что кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O могут расти с поверхности жидкой фазы Fe–Si–C, т.е. жидкая фаза находится в корне растущих кристаллов (рис. 2). Кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O представляют собой сложные многоуровневые образования, состоящие из наноразмерных кристаллов.



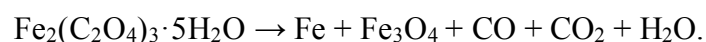
а

б

Рисунок 2. а) – кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, растущие с поверхности расплава Fe–Si–C, б) – кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O при большем увеличении.

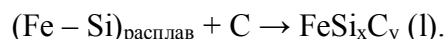
Предложен возможный механизм образования Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O в присутствии Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O:

1. Разложение Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O:



2. Взаимодействие Fe и Si с образованием железосиликонового расплава Fe–Si.

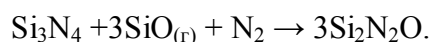
3. Растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава:



4. Образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по механизму ПЖК:



5. Образование  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  за счет взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с компонентами газовой фазы:



Показано, что введение в состав шихты добавок  $\text{SiO}_2$  способствует росту содержания в продуктах горения фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , однако при этом наблюдаются огрубление и агломерация частиц продукта.

### Литература

- [1] D. Kata, R. Pumpuch, Solid State Ionics, 101-103, (1997) 65–70.
- [2] X. Li, L. Zhang, X. Yin, Ceram. Int., 39, (2013) 3035–3041.
- [3] T.V. Barinova, and I.P. Borovinskaya, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 18, (2009) 30–33.
- [4] I.P. Suzdalev, Yu.V. Maksimov, V.K. Imshennik, S.V. Novichikhin, V.V. Matveev, Yu.D. Tret'yakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, A.A. Malygin, and A.A. Sosnov, Ross. Nanotekhnol., 1, ( 2006) 134–141.

## СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА $TiB_2/TiN$

А.Г. Тарасов<sup>\*</sup>, И.А. Студеникин, В.Н. Семенова, Т.И. Игнатъева, Ю.А. Карозина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия  
<sup>\*</sup>[aleksei\\_tarasov@mail.ru](mailto:aleksei_tarasov@mail.ru)

Керамические материалы, такие как бориды и нитриды титана, благодаря их исключительной твердости и стабильности при высоких температурах, являются перспективными соединениями для создания на их основе композиционных материалов [1, 2]. В качестве альтернативы традиционным методам для получения подобных материалов можно использовать метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 4].

Основной задачей работы был синтез эвтектического сплава  $TiB_2/TiN$  в режиме горения и исследование его коррозионных свойств. Согласно данным работы [5] в системе  $TiB_2-TiN$  образуется эвтектический сплав ( $T_{пл}=2600\pm 50^{\circ}C$ ) в интервале концентраций (50–40) вес.%  $TiN_{0,96}$  + (50–60) вес.%  $TiB_2$ . Расчетное содержание азота от 11,3 до 9,0 вес.%.

Для практической реализации синтеза была выбрана смесь  $Ti+B$ . Сжигание смеси проводилось в среде азота. Поток газа через образец (спутная фильтрация) обеспечивался подключением к нижней части пробирки через газовую магистраль форвакуумного насоса. Особенность горения данной системы состоит в том, что горячие продукты взаимодействия  $Ti+B$  были способны реагировать с азотом в режиме горения [6]. На процесс синтеза влияли с помощью добавки  $TiH_2$ . Данный способ управления выбран с учетом работ [7, 8], согласно которым возможно воздействовать на процесс горения твердых компонентов с помощью варьирования теплового вклада от реакций, протекающих в газовой фазе. Для проведения химического анализа полученный после горения образец перетирали в агатовой ступке. Кислотное выщелачивание, как независимая дополнительная характеристика чистоты сплава  $TiB_2/TiN$ , оценивалась по изменению химического состава порошкового образца при выдерживании при различной температуре в среде  $HCl$  и  $HNO_3$ .

Для приготовления шихты использовался порошок титана марки ПТОМ, бор аморфный марки Б-99А и гидрид титана ( $TiH_2$ ) производства ИСМАН. Навески исходной смеси были массой 10г. Для экспериментов использовался газ – азот 1-го сорта. Горение образцов изучалось в экспериментальной установке, принципиальная схема основного узла которой представлена на рисунке 1. Поток газа через горящий образец (спутная фильтрация) обеспечивался подключением к нижней части пробирки через газовую магистраль форвакуумного насоса. На верхнем торце засыпки давление поддерживалось равным 0,1 МПа. В ходе экспериментов осуществляли видеозапись процесса горения и измерение давления газа. Более подробное описание методики экспериментов дано в работах [6–8].

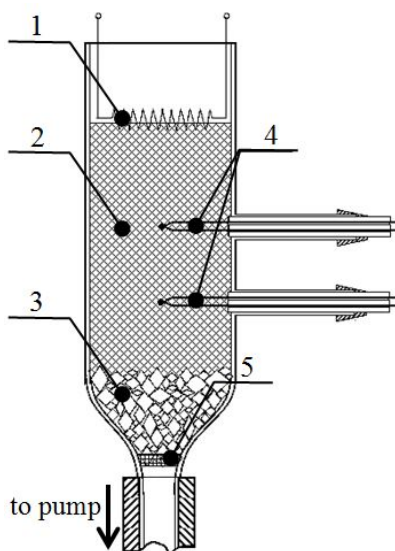


Рисунок 1. Схема основного узла экспериментальной установки: 1 – спираль; 2 – исследуемый состав (шихта); 3 – засыпка из корунда; 4 – термопары (ВР 5/20); 5 – металлическая сетка. Стрелкой обозначено направление потока газа

В результате проведенных экспериментов было установлено, что смесь состава  $Ti+B$  с добавкой  $TiH_2$  способна гореть в потоке азота при содержании гидрида титана до 20 вес.%. По данным рентгенофазового анализа продуктов было установлено, что при содержании гидрида титана равном 10 вес.%. в составе продукта содержатся только целевые фазы:  $TiB_2$  и  $TiN$ . Дальнейшее исследование было продолжено с этим составом.

В результате проведенных исследований было установлено, что горение смеси в среде азота протекало в две стадии (рис. 2): сначала на видеозаписях процесса горения наблюдалось распространение фронта (рис. 2а, 2б), затем объемное повышение яркости

всего образца (рис. 2с, 2d). Покадровый анализ видеозаписей процесса показал, что после инициирования формируется, а затем начинает распространение вдоль засыпки яркая зона ( $U=10,8$  мм/с) (рис. 2а). После достижения фронтом нижнего торца засыпки (рис. 2b) в центре образца формируется ярко светящаяся область (рис. 2с), после чего яркость свечения всего образца возрастает (рис. 2d).

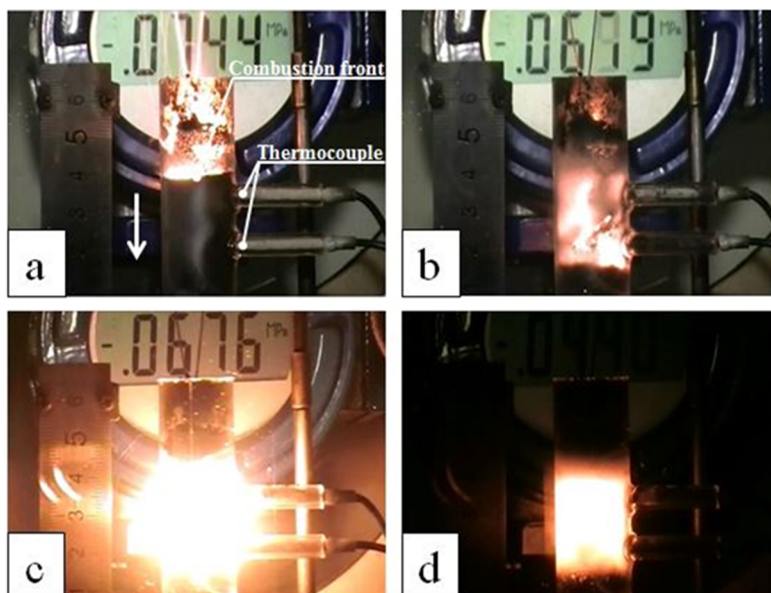


Рисунок 2. Фотографии процесса СВ-синтеза: а – распространение фронта горения по образцу, б – фронт подошел к нижнему торцу образца, с – начало объемного азотирования продукта, д – объемное азотирование продукта. Стрелкой обозначено направление распространения фронта горения и потока азота.  $\Delta P \approx 0,07$  МПа.

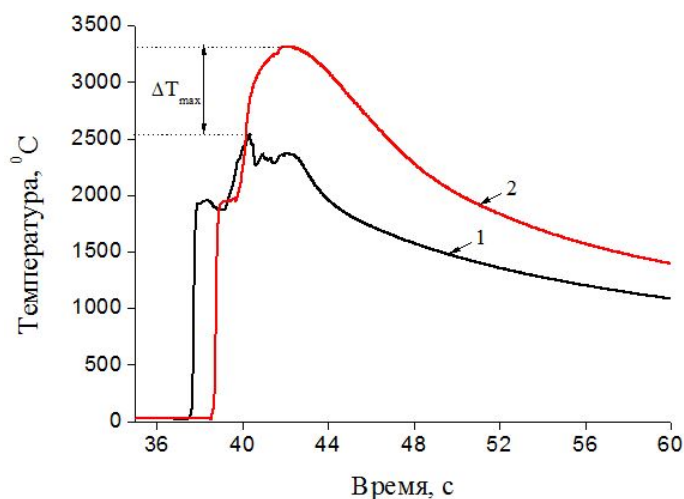


Рисунок 3. Термограмма СВ-синтеза: 1 – верхняя термопара, 2 – нижняя термопара (рис. 1).

На рисунке 3 представлена термограмма процесса синтеза. Как видно из рисунка, после прохождения фронта горения (первый максимум) температура составляет 1950°C. Далее следует еще одно повышение температуры. Максимальная температура по данным нижней термопары составляет величину 3300°C (рис. 1). Максимальное значение, зарегистрированное верхней термопарой, составляет 2530°C. Отметим, что это значение практически совпадает с данными ГОСТ Р 8.585-2001 для вольфрам-рениевых термопар о рабочем диапазоне при кратковременном воздействии. Таким образом, с учетом ГОСТ, можно констатировать то факт, что максимальная температура составляет величину более 2500°C.

Фазовый состав конденсированных продуктов определялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М (Cu-K $\alpha$ ). Проба отбиралась из центральной части сгоревшего образца и перетиралась в агатовой ступке до размера частиц менее 125 мкм. Рентгенограмма продукта представлена на рисунке 4а. Как видно из рисунка, в составе синтезированного материала присутствуют только две целевые фазы TiB $_2$  и TiN, что указывает на полное протекание реакций в процессе синтеза. По данным химического анализа конденсированного продукта содержание азота составляет 11,0 вес.%. Фотография микроструктуры излома продукта, полученная с помощью электронного микроскопа, представлена на рисунке 4б. Как видно из рисунка, внешний вид микроструктуры представляет собой смесь мелкодисперсных твердых фаз.

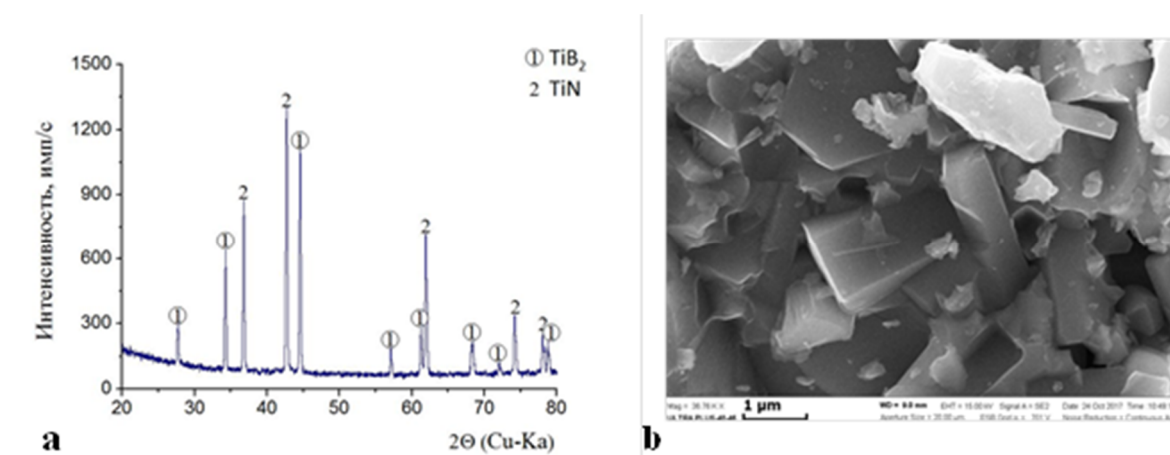


Рисунок 4. Фазовый состав и микроструктура синтезированных образцов: а – дифрактограмма продукта горения; б – микроструктура излома.

Сопоставление полученных данных о максимальной температуре процесса (>2500°C), фазовом составе и содержании азота в составе целевого продукта (11,0

масс.%), а также о внешнем виде микроструктуры излома, с имеющимися в литературе данными [5] свидетельствуют о том, что синтезированный продукт представляет собой эвтектический сплав  $TiB_2/TiN$ .

Проводимое исследование кислотного выщелачивания проводилось в различных средах с применением полного химического анализа начальных, промежуточных и конечных продуктов, а также физико-химических методов анализа (рентгенофазового, микроструктурного и др.).

Отметим, что, в принципе, применение метода кислотного выщелачивания СВС-продуктов позволяет дополнительно увеличивать их дисперсность и получать порошки с совершенной кристаллической решеткой за счет растворения ее дефектов и выделения «первичных» ультра- и наноразмерных частиц [9].

В частности, термохимическая обработка измельченного спека  $TiB_2/TiN$  растворами соляной кислоты сопровождалась выделением газа и разогреванием раствора. Было изучено воздействие соляной кислоты разной молярной концентрации (от 0,2 М до 6,0 М) на исследуемый порошок, как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50–70°C. Время выщелачивания – 2 часа. Химический анализ исследуемых продуктов проводили на определение содержания титана общего и бора общего в фильтрате. Некоторые из полученных данных представлены в таблице.

Таблица 1. Зависимость содержания в фильтрате Ti и B в зависимости от условий выщелачивания.

| Концентрация кислоты, М | Температура выщелачивания, °С | Содержание в фильтрате элементов, вес. % |      |
|-------------------------|-------------------------------|--|------|
|                         |                               | Титан                                    | Бор  |
| <b>1,0</b>              | 25                            | 0,44                                     | 0,24 |
|                         | 60                            | 6,1                                      | 2,1  |
| <b>6,0</b>              | 25                            | 1,4                                      | 0,5  |
|                         | 60                            | 8,8                                      | 3,3  |

Увеличение содержания титана и бора в фильтрате свидетельствует об уменьшении стойкости исследуемого сплава с увеличением концентрации кислоты и температуры процесса (табл. 1).

В результате проделанной работы получен лабораторный образец порошка эвтектического сплава  $TiB_2/TiN$  в количестве 100 г. Полученный образец показал хорошую коррозионную стойкость в среде HCl.



## Литература

- [1] H. Holleck, H. Schulz, *Surface and Coatings Technology*, 36 (3-4), (1988) 707–714.
- [2] W. Gissler, *Surface and Coatings Technology*, 68–69, (1994) 556–563.
- [3] R. Tomoshige, A. Murayama, T. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1997) 761–764.
- [4] C.L. Yeh and G.S. Teng, *Journal of Alloys and Compounds*, (2006) 152–158.
- [5] В.Д. Чупов, С.С. Орданьян, Л.В. Козловский, *Неорганические материалы*, 17 (9), (1981) 1618–1622.
- [6] А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Ю.А. Карозина, *Химическая физика и мезоскопия*, 19 (4), (2017) 507–512.
- [7] А.Г. Тарасов, И.А. Студеникин, Ю.Н. Баринов, XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, (2016) 47–50.
- [8] A.G. Tarasov, I.A. Studenikin, and Yu.N. Barinov, *Inter. Journal of SHS*, 26 (2), (2017) 140–141.
- [9] И.П. Боровинская, Т.И. Игнатьева, В.И. Вершинников, Н.В. Сачкова, *Неорганические материалы*, 40 (10), (2004) 1190–1196.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ Mo и NiAl

А.С. Щукин\*, А.Е. Сычѳв

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

\*[shchukin@ism.ac.ru](mailto:shchukin@ism.ac.ru)

Большой интерес вызывает создание интерметаллидных покрытий и наплавов на основе Ni–Al на поверхности деталей и изделий из тугоплавких металлов [1–3]. Сплавы и покрытия на основе NiAl–Mo обладают высоким сопротивлением износу в узлах трения, устойчивостью к трению скольжения по металлу и применяются в машиностроительной отрасли в качестве самоклеящихся материалов для фрикционных муфт, элементов машин, подверженных скольжению и абразивному износу, а также в авиационной промышленности. Применение метода СВС является весьма удобным и простым приёмом, позволяющим в процессе высокоэзотермической химической реакции создавать расплав (Ni–Al), который может взаимодействовать с поверхностью Mo в течение короткого времени реакции и кристаллизации расплава. В данной работе проведено исследование взаимодействия Mo-подложек с расплавом на основе (Ni–Al), образующимся в процессе СВС, особое внимание уделено переходной зоне интерметаллид–молибден.

Для проведения экспериментов использовали металлические подложки Mo в виде цилиндров диаметром 6,35 мм, высотой 6,35 мм и массой 2,0 г; порошки Ni (3÷7 мкм) и Al (< 44 мкм). Для приготовления реакционной смеси порошки Ni и Al смешивали в соотношении (Ni+Al) 50×50% масс. Реакционную смесь порошков вместе с молибденовыми подложками подвергали механоактивационной обработке (МА) в планетарной мельнице. МА обработку для 4 г реакционной смеси и 5 штук Mo-подложек проводили в течение 30 минут в атмосфере воздуха. Термообработку (ТО) Mo подложек с нанесѳнным покрытием проводили в среде Ar (1 атм) при температуре 650 ± 20°С в течении 10 минут. Для СВС-экспериментов использовали два типа образцов: (1) Mo подложки с нанесѳнным с помощью МА (Ni+Al)–покрытием запрессовывали при давлении P=3 Бар в порошковую реакционную смесь (Ni+Al) 50×50 масс. % в виде таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм; (2) Mo-фольгу толщиной 120 мкм, на которую устанавливали прессованный образец из порошковой

реакционной смеси (Ni+Al) 50×50 ат. % в виде таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм. СВС-эксперименты проводили на воздухе.

В результате МА обработки на поверхности Мо подложек сформировалось покрытие из смеси реакционных порошков Ni и Al. Геометрические размеры образцов после МА увеличиваются, средняя толщина покрытия составляет 135 мкм. Масса образцов увеличивается в среднем на 3,75%. Рентгенофазовый анализ (РФА) обработанных МА подложек показал, что сформировавшиеся покрытия на поверхности подложек содержат только исходные металлы Ni и Al, образования интерметаллидов в покрытиях не обнаружено. Нанесенные покрытия имеют неравномерный, сильно развитый рельефный слой толщиной от 20 до 200 мкм с ламинатной структурой, что характерно для порошков, подвергнутых механоактивационной обработке [4]. В нанесённых покрытиях также присутствует большое количество частиц Мо вытянутой формы размером до 100 мкм, которые отделились от подложек в процессе МА. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) показал, что в покрытии содержится до 10 ат. % кислорода, что связано с процессом окисления в процессе МА. Проведённая ТО не привела к заметным изменениям формы, массы и размеров образцов. РФА поверхности термообработанных образцов показал, что в покрытии сформировалась интерметаллидная фаза NiAl, и полностью отсутствуют металлы Ni и Al, что указывает на полноту протекания химической реакции ( $Ni+Al \rightarrow NiAl$ ).

Мо-подложки с нанесённым механоактивацией покрытием на основе смеси (Ni+Al) запрессовывали в реакционную смесь порошков Ni и Al (50/50 масс.) в виде образцов диаметром 20 мм и высотой 10 мм при давлении прессования 3 тонны. Образец поджимали сверху пуансоном массой 4,5 кг. В процессе СВС Мо-подложки не претерпевали заметных изменений по форме и размеру. Наплавка представляет собой пористый материал на основе интерметаллидных фаз Ni<sub>3</sub>Al и NiAl, а так же содержит оксидные включения. На расстоянии около 1 мм от Мо подложки в наплавке присутствует около 4 ат. % Мо. Промежуточный слой, который был предварительно нанесён на Мо-подложку при МА, после СВС-реакции сформировал более плотный беспористый слой, чем основная наплавка. Промежуточный слой состоит из вытянутых вдоль поверхности раздела «подложка-наплавка» зёрен интерметаллидов алюминид никеля нестехиометрического состава. Между интерметаллидными зёрнами присутствуют прослойки из оксида алюминия.

В результате СВС-реакции в образце (Ni+Al)/Мо-фольга образовалось прочное сварное соединение между Мо-фольгой и наплавкой. Мо-фольга частично

растворилась в интерметаллидной наплавке NiAl. При этом сформировался промежуточный слой прядка 150–200 мкм. Наличие жидкой фазы при горении системы (Ni+Al) обеспечивает протекание диффузионного переноса Mo в расплав, насыщая его молибденом, что приводит к уменьшению толщины Mo-фольги. В некоторых местах Mo-фольга растворяется почти полностью, приводя к образованию сквозных отверстий (трещин) и вытеканию расплава (Ni–Al) через них на нижнюю поверхность Mo-фольги. Прилегающий к фольге слой толщиной около 100÷200 мкм содержит до 14 ат. % Mo и нестехиометрический NiAl с небольшим избытком Ni, что является твёрдым раствором замещения, поскольку Ni способен замещать Al в кристаллической решётке NiAl [5]. Такой состав близок к известной эвтектической точке 10 ат. % Mo в псевдобинарной системе NiAl–Mo [6]. Структурно переходный слой представляет собой ячейки (колонии) стержневидной эвтектики с субмикронными разветвлёнными волокнами Mo. Псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo при кристаллизации разделяется на две твёрдые фазы, образуя геометрически регулярную структуру [7]. Микроструктура эвтектики формируется путем одновременного роста в расплаве обеих эвтектических фаз с общим фронтом кристаллизации. Согласно работе [8] дестабилизация фронта кристаллизации в присутствии третьего компонента в области роста эвтектики приводит к формированию ячеистой структуры, которую мы наблюдаем в переходной области. Переходная зона NiAl/Mo-фольга состоит из: 1 – тонкого слоя на основе фазы NiAl толщиной около 1÷2 мкм на поверхности Mo-фольги; 2 – псевдобинарной эвтектики на основе системы NiAl–Mo (при этом интерметаллид NiAl имеет отклонение от стехиометрии в сторону Ni, количество Mo в эвтектических ячейках 10,3÷11,0 ат. %, толщина волокон составляет около 300÷400 мкм); 3 – зародышей дендритов на основе Mo, содержащих около 4 ат. % Ni и 2,5 ат. % Al, представляющих собой как отдельные округлые частицы размером 2,5÷7 мкм, так и крестообразные дендриты с осями первого или второго порядка.

Дендриты NiAl содержат до 0,7 ат. % Mo в виде преципитатов размером менее 50 нм. Согласно фазовой диаграмме псевдобинарной системы NiAl–Mo концентрация растворённого в NiAl молибдена с понижением температуры уменьшается, что может приводить к подобному выделению преципитатов Mo-фазы внутри дендритов и зёрен NiAl [6].

В области, не относящейся к переходной зоне, т.е. в той, в которой не наблюдается присутствие Mo в виде псевдобинарной эвтектики или преципитатов внутри зёрен и дендритов NiAl, обнаружено присутствие Mo по границам зёрен NiAl и

на тройных стыках, что может свидетельствовать о диффузии Mo в NiAl по зернограничному механизму.

Исследование поверхности излома NiAl/Mo (рис. 1а) показало, что в переходной области (рис. 1б, 1в) наблюдается разрушение внутри ячеек псевдобинарной эвтектики. Отчётливо виден характерный для хрупкого излома рельеф NiAl-матрицы и следы пластической деформации Mo-волокон толщиной около 100 нм. Mo-волокна деформируются при растяжении до разрушения, при этом их толщина в области разрушения уменьшается на порядок (рис. 1г), что указывает на упрочняющее действие присутствующих в объёме интерметаллидной матрицы молибденовых структурных составляющих.

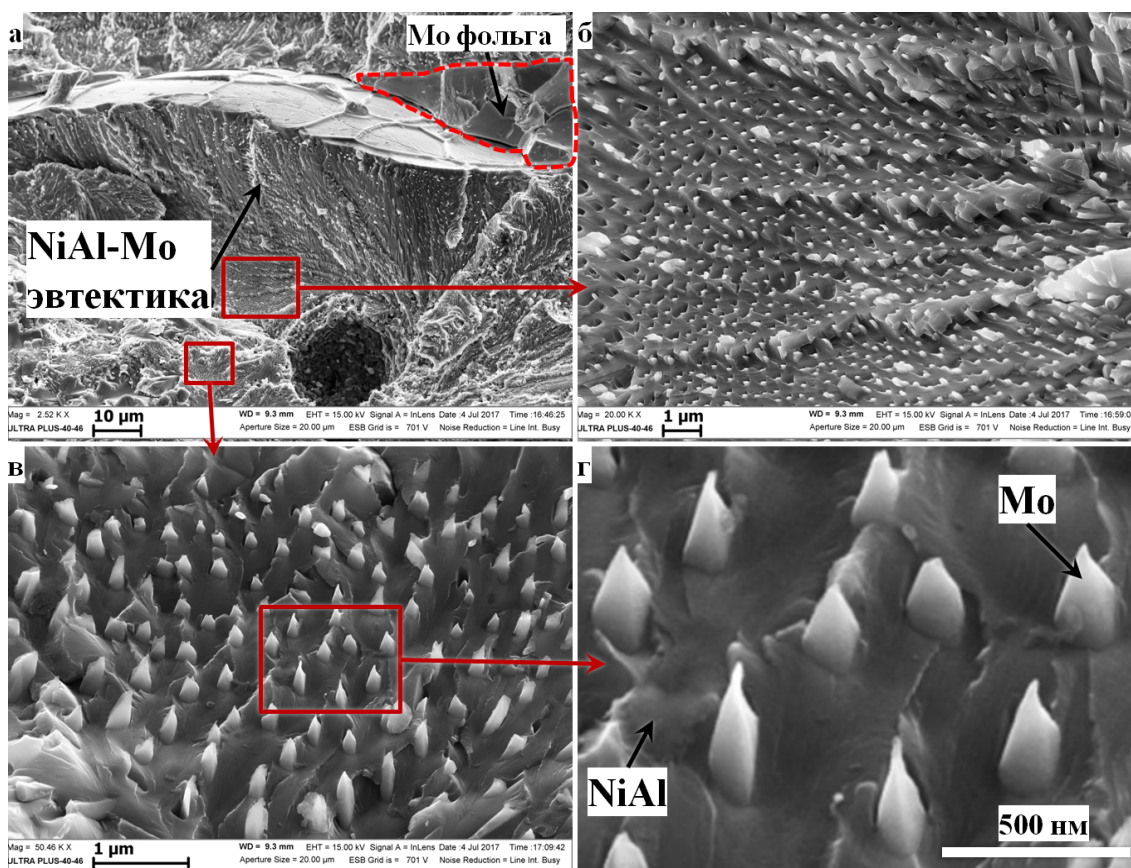


Рисунок 1. Поверхность излома переходной зоны между Mo фольгой и NiAl.

Методом избирательного химического травления из образцов была удалена интерметаллидная NiAl матрица, при этом компоненты на основе Mo (фольга, эвтектические волокна и др.) остались не затронутыми. Обнаружено, что на поверхности Mo-фольги присутствуют разветвлённые пучки Mo нитей (рис. 2а, 2б), длиной пучка около 50 мкм и толщиной отдельной нити 200÷300 нм, расположенные

преимущественно перпендикулярно Мо-подложке. Мо-нити (волокна) образуются в результате кристаллизации псевдобинарной эвтектики NiAl–Mo.

Растворение Мо в расплаве Ni–Al, который образуется в результате СВС-реакции, осуществляется путем свободного перехода атомов Мо с поверхности подложки в жидкую фазу с последующим диффузионным и конвективным переносом их от межфазной границы в объём расплава. Перенос Мо в объём расплава протекает относительно медленно, и при кристаллизации происходит образование заэвтектического состава вблизи Мо-подложки (до 14 ат. % Мо), поэтому в переходной области присутствуют как псевдобинарная эвтектика NiAl–Mo, так и зародыши дендритов Мо-фазы.

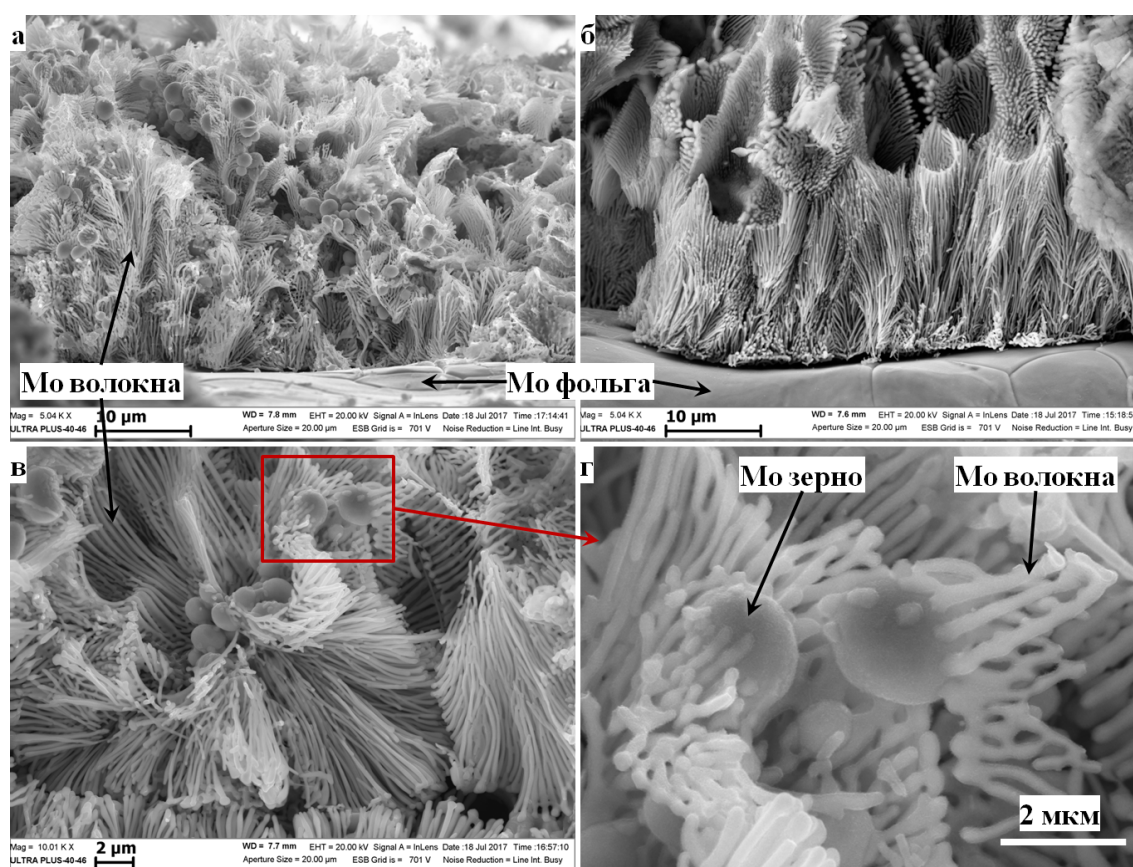


Рисунок 2. Микроструктура образца после избирательного химического травления.

### Литература

- [1] A.E. Sytshev, D. Vrel, Yu.R. Kolobov, D.Yu. Kovalev, E.V. Golosov, A.S. Shchukin, S.G. Vadchenko, *Composites and Nanostructures*, 2, (2013) 51–58.
- [2] A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, N.V. Sachkova, *Int. Journal of SHS*, 18 (2009) 213–216.
- [3] A.S. Shchukin, A.E. Sytshev, *Letters on materials*, 7, (2017) 244–248.

- [4] A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Neparushev, A.S. Mukasyan, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, (2013) 600–605.
- [5] С.В. Косицын, И.И. Косицына, *Успехи физ. мет.*, 9, (2008) 195–258.
- [6] K. Korniyenko, V. Kublii. Aluminium–Molybdenum–Nickel. In: Effenberg G., Ilyenko S. (eds) *Refractory metal systems. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, 2009, vol. 11E1. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [7] *Metallography and Microstructures*. Editor: George Vander Voort. Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 2773.
- [8] A. Karma, M. Plapp, *JOM*, 56, (2004) 28–32.

## ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ТИТАН-АЛЮМИНИЙ-АЗОТ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

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

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

\*[studenikin@ism.ac.ru](mailto:studenikin@ism.ac.ru)

Горение в системе титан-алюминий-азот является интересным объектом для исследования как с точки зрения фундаментальной науки о горении, так и с точки зрения различных приложений благодаря возможности получения ценных продуктов горения – высших нитридов титана и алюминия, МАХ-фаз, сложных тройных нитридов. Сложная и многообразная картина горения, наблюдаемая в этой системе, обусловлена одновременным протеканием нескольких параллельных реакций, плавлением реагентов и промежуточных фаз в волне горения, изменением пористости и проницаемости среды, соответственно, изменением течения газового реагента и степени азотирования.

Ранее в работах [1–3] исследовалось горение составов на основе порошков Ti, Al, TiAl и TiN в диапазоне давления азота от 0,1 до 5 МПа в условиях естественной фильтрации газа, а также исследовалось влияние термовакuumной обработки (ТВО) исходной смеси твердофазных реагентов на закономерности горения. В зависимости от начальных условий (состав шихты, давление газа, ТВО) наблюдалась смена различных режимов горения (поверхностный, послойный, спиновый, многоточечный), двух и трёх стадийное распространение фронта горения. Продукты реакции в общем случае получались многофазными, состоящими из нитридов титана и алюминия, интерметаллидов и тройных соединений (МАХ-фаз, сложных нитридов). Попытки получить как однофазный промежуточный продукт азотирования  $Ti_2AlN$ , так и богатый азотом композит TiN-AlN не увенчались успехом. Это связано с одной стороны с тем, что термодинамически выгодно азотирование до высших нитридов, а с другой стороны, в процессе горения выделяется столько тепла, что образующаяся в результате плавления вещества жидкая фаза снижает проницаемость среды и блокирует доступ азота в зону реакции, фиксируя систему во всём многообразии промежуточных состояний.



Экспериментальное исследование режимов фильтрационного горения в спутном потоке азота проводилось в работах [4–6] на примере системы титан-углерод. При этом было установлено, что вынужденный поток газа является мощным управляющим фактором и способен влиять как на режим распространения волны горения, так и на фазовый состав продуктов реакции.

Цель данной работы – исследование процесса фильтрационного горения в системе титан-алюминий-азот в проточном реакторе при варьировании состава исходной смеси твердофазных реагентов, состава газовой смеси азот-аргон, а также величины расхода газового потока и направления его течения (спутного или встречного) по отношению к направлению распространения фронта горения. При этом, в исследовании можно выделить три следующих этапа:

1. Проектирование, изготовление и монтаж экспериментального стенда. Отработка на нем экспериментальной методики на примере исследования спутного режима горения смесей  $Ti+TiN$  в чистом азоте, с одновременной наработкой нитрида титана, необходимого для последующих экспериментов в качестве одного из компонентов исходных смесей твердофазных реагентов.
2. Исследование спутного и встречного режимов горения смесей  $Ti+Al+TiN$  как в чистом азоте, так и в смеси с аргоном, с целью изучения возможности получения МАХ-фаз.
3. Экспериментальное обнаружение и исследование гидродинамической неустойчивости плоского фронта фильтрационного горения смесей  $Ti+Al+TiN$ , в результате которой возникают режимы горения с образованием «фингера» [7].

Для проведения экспериментальных исследований был изготовлен и собран специальный стенд, который включал в себя:

- вертикально расположенный трубчатый стальной реактор с рубашкой охлаждения, оборудованный пятью термопарными вводами, диаметр реакционной камеры составляет 44 мм, высота – 290 мм;
- систему подачи газа в реактор от баллона через газовый редуктор;
- систему отвода газа из реактора через фильтр-охладитель в вакуумный насос 2НВР-5ДМ;
- расходомер Bronkhorst EL-Flow на входе и датчики давления MC2000 на входе и выходе из реактора;

- компьютерную систему сбора и регистрации данных с термопар и датчиков на базе АЦП QMLab и IBM PC.

Исходными реагентами были: порошок титана ПТС, порошок алюминия АСД-1, порошок нитрида титана, наработанный в предварительных экспериментах при сжигании смесей  $Ti+xTiN$  в потоке азота (ОСЧ 99,995 масс.%). Смешивание порошков реагентов было в цилиндрической ёмкости на валках без измельчения. Подача газа в реактор осуществлялась через верхний затвор, отвод – через нижний. Для организации спутного режима поджиг происходил сверху порошковой засыпки, а для встречного – в нижней части.

При спутном режиме горения смеси  $Ti+xTiN$  (где  $x$  от 50 до 70 масс.%) в потоке чистого азота наблюдается плоский фронт горения, скорость горения составляла от 1,2 до 2,6 мм/с и увеличивалась линейно с увеличением расхода газа с 20 до 25,5 л/мин и уменьшением степени разбавления  $x$  с 70 до 50 масс.%. Получившийся спек продукта можно разделить на две части: пристеночный многофазный слой содержал фазы  $TiN$ ,  $Ti$  и  $TiN_{0,3}$ , а в центральной части спека присутствует только одна фаза –  $TiN$ . Количество пристеночного многофазного слоя продукта пропорционально уменьшалось от 27 до 5,2 масс.% с увеличением расхода азота и уменьшением степени разбавления. Очищенный от внешнего слоя спек довольно легко измельчается в ступке до порошка с размерами частиц, близкими к размеру частиц исходных порошков – реагентов. Содержание азота в однофазном продукте достигало 21,5 масс.% (стехиометрическое значение для  $TiN$  составляет 22 масс.%). Полученный в ходе данного этапа работы порошок нитрида титана использовался далее для приготовления смесей  $Ti+Al+TiN$ .

Продукты горения смесей  $Ti+Al+TiN$  в спутном потоке чистого азота представляют собой преимущественно высшие нитриды, образование тройных фаз незначительно (таблица 1).

Таблица 1

| Состав шихты      | Начальный расход газа, л/мин | Вид продукта  | Общий привес от массы шихты, % | Фазовый состав продукта |                                       | $U_{гор. сред.}$ , мм/с | $T_{гор. макс.}$ , °С | Усадка спека по высоте, % |
|-------------------|------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
|                   |                              |   |                                | Основные фазы           | Вторичные фазы                        |                         |                       |                           |
| $2Ti+Al+2TiN$     | 15,15                        | пористый спек: пристеночный серый слой + центральная жёлтая часть | 13,08                          | $TiN$                   | $AlN$                                 | 1,99                    | 2256                  | 0,76                      |
| $1,5Ti+Al+0,5TiN$ | 20                           | Оплавленная крупнопористая губка                                  | 14,32                          | $TiN$                   | $Ti_2AlN$ ,<br>$Ti_4AlN_3$ ,<br>$AlN$ | -                       | -                     | 7,66                      |

Для увеличения в продуктах доли тройных фаз было изменено направление продува газа на встречный режим, а также чистый азот заменён на смесь азот + аргон. В этом случае, для тех же составов шихты скорость горения увеличивается, а температура падает, по сравнению со спутным режимом горения. При этом происходит существенная усадка продукта, примерно в 2 раза, по отношению к исходной высоте засыпки. Фазовый состав меняется в сторону образования преимущественно тройных фаз (таблица 2). Спек получается трудно измельчаемым в виде серой мелкопористой губки, на срезе имеющей металлический блеск.

Таблица 2

| Состав шихты    | Начальный расход газа, л/мин | Состав газа, об. % |    | Общий привес от массы шихты, % | Фазовый состав продукта                                      |                               | $U_{гор. \text{ сред.}}$ , мм/с | $T_{гор. \text{ макс.}}$ , °C | Усадка спека по высоте, % |
|-----------------|------------------------------|--------------------|----|--------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                 |                              | N <sub>2</sub>     | Ar |                                | Основные фазы  | Вторичные фазы                |                                 |                               |                           |
| 2Ti+Al          | 11,68                        | 50                 | 50 | 5,39                           | Ti <sub>3</sub> AlN, Ti <sub>3</sub> Al                      | Ti <sub>2</sub> AlN           | 2,36                            | 1536                          | 49,8                      |
| 2Ti+Al          | 11,35                        | 63                 | 37 | 5,33                           | Ti <sub>3</sub> AlN, Ti <sub>3</sub> Al, Ti <sub>2</sub> AlN | TiN                           | 3,77                            | 1382                          | 57,8                      |
| 1,5Ti+Al+0,5TiN | 11,8                         | 50                 | 50 | 5,09                           | Ti <sub>2</sub> AlN  | TiAl, TiN, Ti <sub>3</sub> Al | 2,08                            | 1580                          | 41,5                      |
| 1,5Ti+Al+0,5TiN | 11,35                        | 63                 | 37 | 5,36                           | Ti <sub>2</sub> AlN  | TiAl, TiN, Ti <sub>3</sub> Al | 2,31                            | 1484                          | 51,1                      |

При спутном режиме горения смесей Ti+Al+TiN в потоке смеси газов азота и аргона экспериментально была обнаружена гидродинамическая неустойчивость распространения плоского фронта фильтрационного горения, ранее предсказанная теоретически [7]. В результате неустойчивости плоского фронта возникают режимы горения с образованием «фингера», когда внутри пористого вещества в форме сплошного цилиндра образуется сквозной канал (рис. 1). Результаты экспериментов и условия, при которых наблюдались режимы горения с образованием фингера, приведены в таблице 3. Скорость продвижения фингера после зарождения составляет до 1мм/с. Далее, на половине пройденного пути он ускоряется до ~2 мм/с и в конце процесса до ~3 мм/с. Соответственно, расход газа через реактор пропорционально

увеличивается по мере продвижения фингера и в конце процесса превышает начальную величину примерно в три раза.

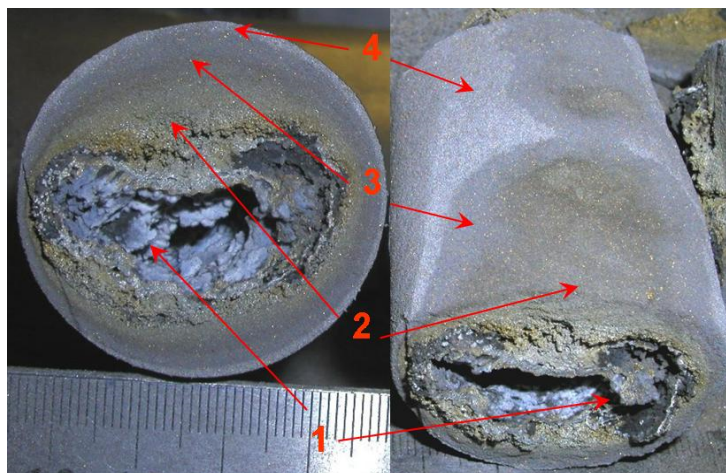


Рисунок 1. Вид поперечного сечения образца, сгоревшего с образованием «фингера».

Для всех случаев образования фингера получающийся спек является существенно неоднородным по фазовому составу в поперечном сечении (рис. 1): оплавленный слой, выстилающий поверхность фингера (1) состоит преимущественно из  $TiN$  и  $Ti_2AlN$ , в меньшей мере  $TiAl_3$  и  $AlN$ . Далее идёт второй, золотисто-серый, пористый слой (2), состоящий преимущественно из  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  и  $TiN$ . Третий, тёмно-серый, пористый слой (3) состоит из  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  и непрореагировавших  $Ti$ ,  $Al$  и исходного  $TiN$ . В четвёртом, светло-сером тонком слое (4), у стенки реактора, в основном фазы исходных  $TiN$ ,  $Ti$  и  $Al$  и в меньшей мере интерметаллиды  $TiAl_3$  и  $Ti_3Al$ .

Таблица 3

| Состав шихты      | Состав газа, об.% |      | Начальный расход газа, л/мин | Вид продукта                | Общий привес от массы шихты, % | Фазовый состав продукта  |                |
|-------------------|-------------------|------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--|----------------|
|                   | $N_2$             | $Ar$ |                              |                             |                                | Основные фазы  | Вторичные фазы |
| $Ti + Al$         | 100               | 0    | 10,14                        | оплавленный спек            | 5,11                           | $TiAl$ , $Ti_2AlN$   | $TiN$          |
| $Ti + Al$         | 98,5              | 1,5  | 10,07                        | оплавленный спек            | 4,42                           | $TiAl$ , $Ti_2AlN$   |                |
| $Ti + Al$         | 63                | 37   | 11,3                         | спек с образованием фингера | 4,07                           | многослойный: $TiN$ , $Ti_2AlN$ , $TiAl_3$ , $AlN$ , $Ti_3Al$ , $TiAl_3$ , $Ti$ , $Al$ ; |                |
| $Ti + Al$         | 34                | 66   | 12,3                         | не горит                    | -                              |  |                |
| $1,5Ti+Al+0,5TiN$ | 50                | 50   | 11,6                         | спек с образованием фингера | 4,91                           | многослойный: $TiN$ , $Ti_2AlN$ , $TiAl_3$ , $AlN$ , $Ti_3Al$ , $TiAl_3$ , $Ti$ , $Al$ ; |                |
| $1,5Ti+Al+0,5TiN$ | 50                | 50   | 5,8                          | не горит                    | -                              |  |                |

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Изготовлен и введен в эксплуатацию экспериментальный стенд на базе проточного реактора, оснащенного датчиками температуры, давления, расхода газа, компьютерной системой сбора и регистрации показаний датчиков и позволяющий проводить исследования режимов фильтрационного горения как в спутном, так и во встречном потоке газовых смесей различного состава.
2. При горении смесей  $Ti+Al+TiN$  в спутном потоке чистого азота образуются преимущественно высшие нитриды, образование тройных фаз незначительно.
3. Образование тройных соединений – МАХ-фазы ( $Ti_2AlN$ ) и сложного нитрида ( $Ti_3AlN$ ) наблюдалось при горении смесей  $Ti+Al+TiN$  во встречном потоке газовой смеси азота с аргоном.
4. Впервые при горении СВС-систем твердое-газ в вынужденном потоке газового реагента экспериментально обнаружена гидродинамическая неустойчивость распространения плоского фронта фильтрационного горения, ранее предсказанная теоретически. Развитие неустойчивости приводит к возникновению режимов горения с образованием фингера, когда внутри пористого вещества образуется сквозной канал. Образование фингера наблюдалось только для спутного режима горения смесей  $Ti+Al+TiN$  в потоке смеси газов азота и аргона.

## Литература

- [1] А.А. Кондаков, А.В. Линде, И.А. Студеникин, В.В. Грачёв, Девятая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, ИСМАН, 23-25 ноября 2011 г., с. 101–103.
- [2] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв, Десятая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, ИСМАН, 21-23 ноября 2012 г., с. 167–169.
- [3] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв, Материалы третьей конференция по фильтрационному горению, Черногловка, 18–21 июня 2013 г., с. 35–38.
- [4] Б.С. Сеплярский, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр, ФГВ, 6, (2008) 44–51.
- [5] Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов, ФГВ, 3, (2011) 52–59.
- [6] Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, И.Д. Ковалёв, ФГВ, 3, (2014) 61–67.
- [7] А.П. Алдушин, Т.П. Ивлева, ФГВ, 1, (2015) 125–134.

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Е.Г. Чепайкин\*, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
\*[echep@ism.ac.ru](mailto:echep@ism.ac.ru)

Осциллирующие реакции впервые обнаружены Белоусовым в 1951 г. и позже исследованы Жаботинским при окислении органических соединений с активированными связями С–Н сильными окислителями ( $\text{KBrO}_3$ ) в присутствии каталитической системы  $\text{Ce(III) / Ce(IV) - Br}^-$  [1]. Колебания происходят из-за изменяющихся во времени концентраций компонентов каталитической системы. Позже было установлено, что окисление  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на типичных гетерогенных катализаторах ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) также протекают в осциллирующем режиме [2]. Мы исследовали реакцию окисления  $\text{CO}$  на катализаторах, представляющих собой каталитические системы  $\text{RhCl}_3 - \text{Cu(II) - C}_n\text{F}_{n+1}\text{COOH}$ ,  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2 - \text{Cu(II) - C}_n\text{F}_{n+1}\text{COOH}$ ,  $n=3$ , нанесённые на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ранее нами было показано, что в гомогенном варианте эти системы эффективны при окислении метана и других лёгких алканов, сопряженном с окислением  $\text{CO}$  [3]. Задачей данной работы было выявить влияние условий приготовления катализаторов, а также условий эксперимента по окислению на их активность и стабильность. В качестве модельной выбрана реакция окисления  $\text{CO}$  как составная часть общего процесса окисления алканов.

При исследовании каталитических свойств приготовленных образцов было обнаружено, что в определённых условиях активность катализаторов непостоянна и при этом меняется их цвет. Более детальное изучение показало, что реакция идет в автоколебательном режиме и осцилляции для  $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{C}_3\text{F}_7\text{COOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются при  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  [4]. Далее оказалось, что и каталитическая система  $\text{RhCl}_3 - \text{Cu(II) - C}_3\text{F}_7\text{COOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  действует в реакции окисления  $\text{CO}$ , но осцилляции наблюдаются при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  (рис. 1, 2).

Вода является компонентом каталитической системы, концентрация её паров поддерживалась насыщением исходной газовой смеси  $\text{CO-O}_2\text{-He}$  парами воды в специальном сатураторе. Анализ реакционной газовой смеси проводился методом газовой хроматографии.

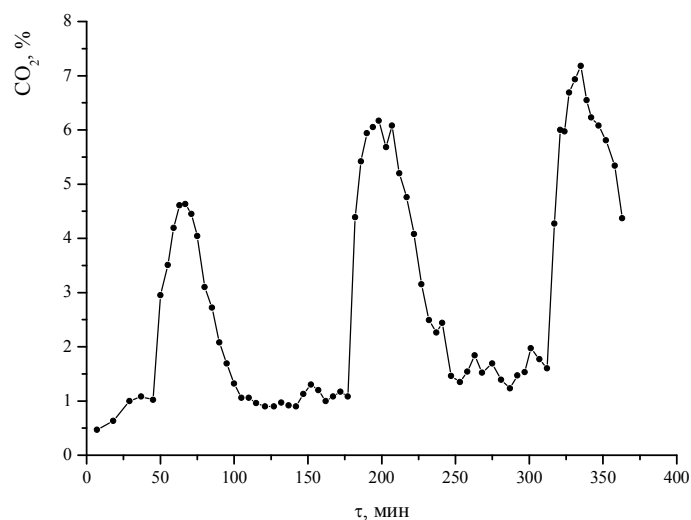


Рисунок 1. Катализатор 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH=5% /γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Газовая смесь, O<sub>2</sub>=3.0 % об., CO=4.7 % об., гелий – остальное). T<sub>реакц.</sub>= 70°C, W=290 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O = 9.8%.

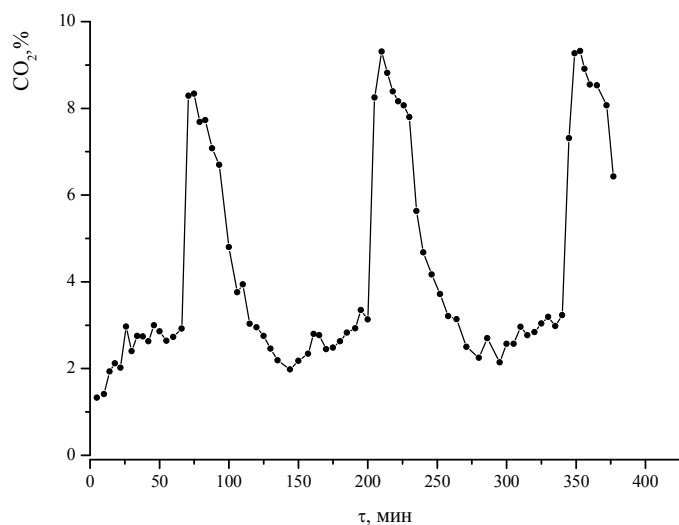
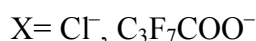
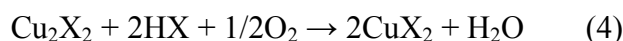
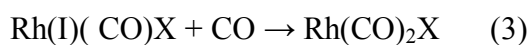
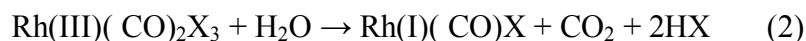
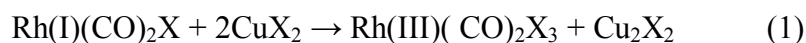


Рисунок 2. Катализатор 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH=5% /γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Газовая смесь, O<sub>2</sub>=3.0 % об. CO=4.7 % об., гелий-остальное). T<sub>реакц.</sub>= 80°C, W=285 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O = 9.8%.

Предварительно методом ИК было установлено, что при взаимодействии с CO на поверхности катализаторов образуются карбонильные комплексы Pd(I,II) или Rh(I,III). Методом ЭПР было показано, что каждая молекула карбонила Pd или Rh на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способна взаимодействовать с 7 молекулами Cu(II). Упрощённый механизм окисления CO представлен следующей схемой:



Судя по изменению цвета катализатора, можно предположить, что с течением времени концентрации высоковалентных и низковалентных интермедиатов компонентов каталитических систем  $\text{Rh(III)} \leftrightarrow \text{Rh(I)}$ ,  $\text{Pd(II)} \leftrightarrow \text{Pd(0,I)}$ ,  $\text{Cu(II)} \leftrightarrow \text{Cu(I)}$  изменяются во времени, что и обуславливает наблюдаемые осцилляции.

Возможность протекания процессов, включающих окисление CO в осциллирующем режиме, является важным обстоятельством, которое следует учитывать в дальнейших исследованиях по сопряженному окислению алканов и CO.

### Литература

- [1] А.М. Жаботинский, Концентрационные осцилляции, Наука, Москва, 1974.
- [2] М.М. Slin'ko, N.I. Saeger, Oscillating heterogeneous catalytic systems, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [3] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман, Нефтехимия, 54, (2014) 380–387.
- [4] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, О.П.Ткаченко, Л.М.Кустов, А.В.Куликов, Изв. АН, сер. хим., 10, (2017) 1934–1936.



## ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

В.Н. Борщ<sup>\*</sup>, С.Я. Жук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*borsch@ism.ac.ru](mailto:borsch@ism.ac.ru)

Полиметаллические сплавы типа нержавеющей стали обладают превосходными физико-механическими характеристиками как носители катализаторов, например, жаропрочностью и высокой теплопроводностью, что весьма важно при реализации высокоэкзотермичных процессов. Кроме того, в состав сплавов входят элементы (например, Fe, Cr и Ni в обычной нержавеющей стали), проявляющие значительную каталитическую активность в ряде процессов. Основная сложность при использовании этих сплавов в качестве катализаторов – это обеспечение их большой удельной поверхности. Нами ранее была предложена методика получения высокопористой активной фазы (АФ) на поверхности полиметаллического носителя путем формирования и последующего разложения интерметаллидного слоя. С этой целью мы воспользовались процессом диффузионного алюминирования (алитирования) поверхности при температуре ниже точки плавления алюминия. Уже первые результаты показали перспективность подобного подхода [1]. Оценка удельной поверхности АФ на поверхности сетки из нержавеющей стали составляла 50–100 м<sup>2</sup>/г. Существенным недостатком этого метода являлся тот факт, что химический состав АФ включал только те элементы, которые входили в состав исходного носителя. С целью расширения области применения таких катализаторов в настоящей работе предложен способ промотирования АФ на поверхности нержавеющей стали другими каталитически активными элементами на примере кобальта. Активность приготовленных систем проверяли в реакциях глубокого окисления СО и пропана, а также гидрирования СО<sub>2</sub>.

Для получения катализатора с промотированной АФ сетку с размером ячеек 0.5 × 0.5 мм и толщиной проволоки 0.3 мм, выполненную из хромоникелевой нержавеющей стали 18Х12Н10Т (массовый состав: 17–19% Cr, 10–11% Ni, до 2% Mn, до 1% Ti) обезжирили, помещали в корундовый тигель и засыпали смесью порошка алюминия ПАД-3 и порошка СВС-интерметаллидов кобальта (70 мас. % CoAl<sub>3</sub> и 30 мас. % CoAl) с размером частиц <

100 мкм в соотношении по массе 2:1. Температура прокаливания составляла 640°C, время выдержки 6 ч. После прокаливания образец очищали и подвергали выщелачиванию в 20%-ном растворе NaOH, сначала (примерно 30 мин) в режиме самопроизвольной реакции, а затем (в течение 1 ч) в условиях кипячения. После этого раствор сливали, образец промывали до нейтральной реакции, заливали на 30 мин 10%-ным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, извлекали и сушили на воздухе при температуре 90°C. Полученные образцы испытывали на установке с проточным кварцевым реактором, скручивая их в цилиндры диаметром 7 мм, что равно внутреннему диаметру реактора. В реакциях глубокого окисления СО и пропана газовая смесь имела состав (об. %) 0.2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.7% СО и 1.5% O<sub>2</sub>, остальное – азот. Для гидрирования СО<sub>2</sub> использовали смесь состава (об. %) 6.7% СО<sub>2</sub>, 21.9% H<sub>2</sub>, остальное – гелий.

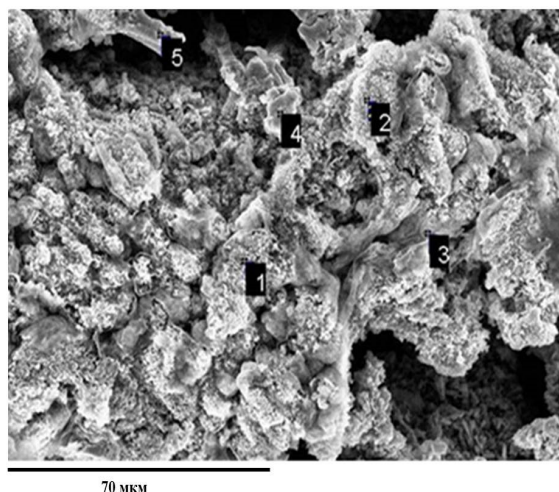


Рисунок 1. Морфология поверхности АФ (СЭМ), промотированной кобальтом.

На поверхности сетки, обработанной таким способом, наблюдались значительные изменения не только состава, но и морфологии АФ (рис. 1), по сравнению с непромотированной АФ (рис. 2). Поверхность сформирована из отдельных гнезд, состоящих из более мелких частиц и покрытых очень тонкой полупрозрачной вуалью (рис. 1). Детальный анализ показал, что мелкие частицы представляют собой субмикронные и наноразмерные полиэдры неправильной огранки, местами прорастающие в нити длиной свыше 10 мкм.

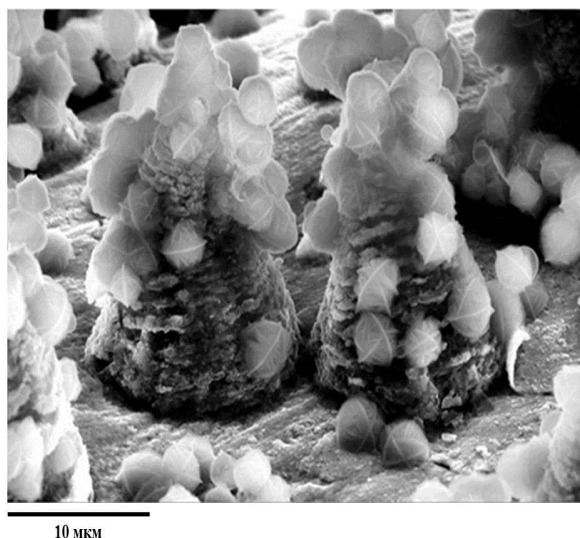


Рисунок 2. Морфология поверхности (СЭМ) АФ, на непромотированном носителе.

Результаты элементного микроанализа в точках, указанных на рисунке 1, приведены в таблице 1. Отметим значительное, сравнимое с содержанием железа, присутствие кобальта и пониженное – хрома. Поверхность находится в основном в окисленном состоянии, исключение составляют отдельные участки (точка 5), представляющие собой почти чистый сплав металлов.

Таблица 2. Результаты микроанализа АФ, промотированной кобальтом, в точках, отмеченных на рисунке 1.

| № точки | Содержание, мас. % |      |      |      |      |      |
|---------|--------------------|------|------|------|------|------|
|         | O                  | Al   | Cr   | Fe   | Co   | Ni   |
| 1       | 17.1               | 7.7  | 9.7  | 37.4 | 22.9 | 5.2  |
| 2       | 39.1               | 4.5  | 5.4  | 26.7 | 19.0 | 5.4  |
| 3       | 27.9               | 23.8 | 7.3  | 22.1 | 13.2 | 5.7  |
| 4       | 20.8               | 4.8  | 8.1  | 29.8 | 25.6 | 11.0 |
| 5       | 2.7                | 1.1  | 10.5 | 42.3 | 31.9 | 11.5 |

Для измерения удельной поверхности часть промотированной АФ была механически отделена от поверхности,  $S_{уд}$  оказалась равной  $58.3 \text{ м}^2/\text{г}$ . У смывтой после выщелачивания и стабилизированной АФ  $S_{уд} = 52.3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эти величины близки между собой и лежат в пределах приведенной выше оценки интервала величины удельной поверхности АФ на исходной непромотированной сетке.

Осадок АФ, смытый после выщелачивания сетки и обработанный так же, как и вся сетка, был исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 4).

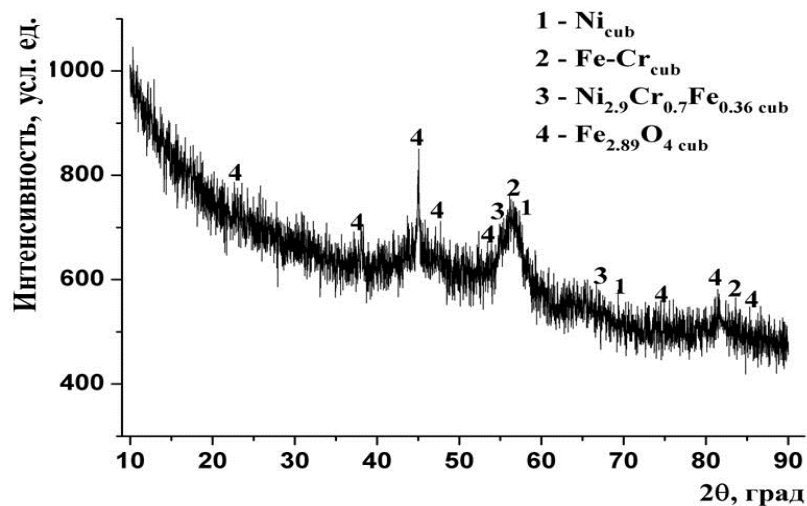


Рисунок 3. Спектр РФА стабилизированного осадка АФ, отделившегося в процессе выщелачивания алюминированной сетки без промотирования.

Высокий уровень шумов и гало в низкоугловой области спектра указывают на сильную разупорядоченность, дефектность и в значительной мере аморфный характер АФ, что согласуется с данными о морфологии ее поверхности. В спектре проявляются как оксидные (в основном  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), так и металлические одиночные, двойные и тройные фазы. Это характерно для всех полиметаллических катализаторов, приготовленных из СВС-интерметаллидов [2–4].

Результаты испытаний полученных образцов в процессах глубокого окисления СО и пропана представлены на рисунке 4, а в процессе гидрирования  $\text{CO}_2$  – на рисунке 5. Отметим, что заметное окисление СО в первом эксперименте происходит уже при  $150^\circ\text{C}$ , а полная конверсия достигается при  $300^\circ\text{C}$ . В реакции окисления пропана его конверсия в первом эксперименте при  $350^\circ\text{C}$  равна 94.8%. В повторных экспериментах конверсия как СО, так и пропана в низкотемпературной области (до  $250^\circ\text{C}$ ) заметно падает, однако в высокотемпературной области величины конверсии в первом и втором экспериментах, практически, сравниваются. Основными продуктами гидрирования диоксида углерода (помимо воды), как можно видеть на рисунке 5, являются СО и метан. Выход метана проходит через максимум при  $350^\circ\text{C}$ , тогда как выход СО постоянно растет. Конверсия

CO<sub>2</sub> при 400°C составила 40%. Заметим, что испытания проводили при атмосферном давлении, т.е. не в оптимальных для данного процесса условиях.

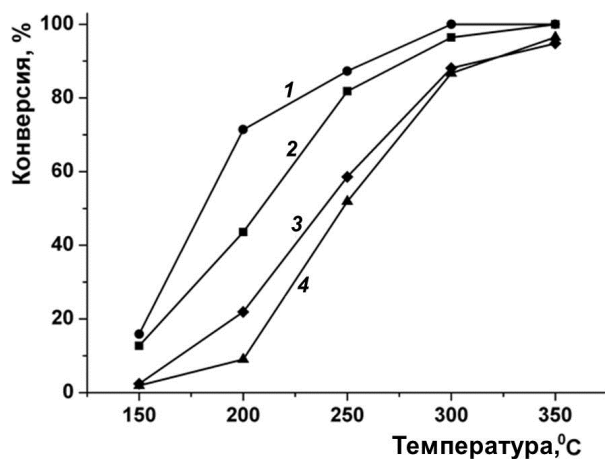


Рисунок 4. Зависимости конверсии CO (1, 2) и пропана (3, 4) от температуры реакции в процессе глубокого окисления. Кривые 1 и 3 – первый эксперимент, кривые 2 и 4 – второй эксперимент. Расход газа 500 мл/мин.

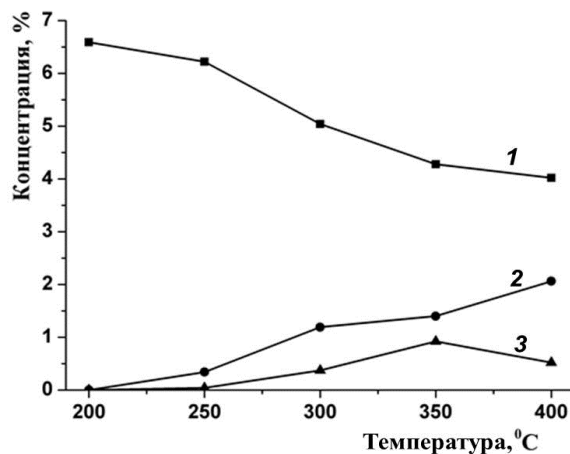


Рис. 5. Зависимости концентраций CO<sub>2</sub> (1), CO (2) и метана (3) от температуры гидрирования CO<sub>2</sub>. Расход газа 50 мл/мин

Заметим, что максимум выхода метана в этой же температурной области наблюдался также на Co-содержащих катализаторах, полученных из СВС-интерметаллидов.

Таким образом, разработан способ промотирования АФ элементами, не входящими в состав исходных сплавов. Этот способ позволяет также варьировать содержание отдельных элементов в составе АФ и тем самым оптимизировать ее свойства. Полученные катализаторы показали хорошие результаты в реакциях глубокого окисления СО и пропана, а также гидрирования СО<sub>2</sub>.

### **Литература**

- [1] В.Н. Борщ, С.Я. Жук, Н.В. Сачкова, М.И. Алымов, Докл. АН. 474, (2017) 439–443.
- [2] В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев, С.И. Колесников, И.М. Колесников, А.Л. Лapidус, Кинетика и катализ, 56, (2015) 690–697.
- [3] Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, Российские нанотехнологии, 10, (2015) 12–17.
- [4] V.N. Borshch, E.V. Pugacheva, S.Ya. Zhuk, V.N. Sanin, D.E. Andreev, and V.I. Yuxhvid, Inter. Journal of SHS, 26, (2017) 124–128.

## **ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ГИБРИДНОГО РЕАКТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ**

В.И. Уваров\*, В.Э. Лорян, В.С. Шустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия  
\*[uvar@ism.ac.ru](mailto:uvar@ism.ac.ru)

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам, обладающим высокой каталитической, термической, химической стойкостью и необходимым гидравлическим сопротивлением, а также повышенной механической прочностью [1–5].

Работа посвящена формированию каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со структурной организацией кластеров никеля и кобальта на поверхности открытых пор в процессе восстановления в вакууме. Преимуществом таких мембран является возможность не проводить нанесения каталитических слоев дорогостоящих активных компонентов. Ожидается, что микроструктура синтезируемых высокопористых образцов будет содержать наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью. Образование таких наночастиц является результатом восстановления ультрадисперсных оксидов исходной шихты металлами, также входящими в её состав. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса катализа, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц активных металлов.

В работе исследованы режимы синтеза высокопористых мембран с восстановительной стадией в процессах СВС, а также каталитическая активность изготовленного гибридного реактора при паровой и углекислотной конверсии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья. Для синтеза образцов на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al-NiO}$  с восстановительной стадией использовался порошок NiO марки ПНК-УТ1 со средней величиной частиц 50 нм (10 мас.%), порошок алюминия марки АСД-4 (5 мас.%) и порошок оксида кобальта марки ПК-1(85 мас. %) (рис. 1).

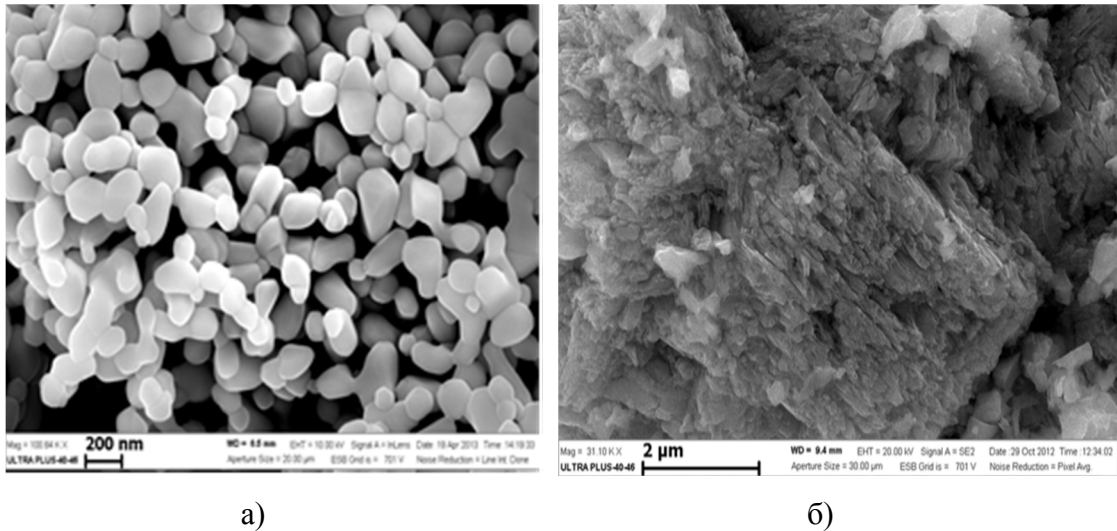


Рисунок 1. Структура исходных порошков: а – оксид никеля NiO, б – оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Получение образца проводилось методом СВС. Для этого шихту из исходных порошков засыпали в барабан и производили смешивание в течение одного часа. Затем полученную шихту загружали в графитовую форму и помещали в вакуумную печь. Внешним нагревом шихту доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило её самопроизвольное горение по всему объему.

Размер пор изготовленных металлокерамических мембран определялся согласно ГОСТ 13523-78 и достигал 1–3 мкм, при этом открытая пористость составляла 40–48 %. Размер наночастиц на поверхности открытых пор в образце составил 10–20 нм, а газопроницаемость – 1,19 мкм<sup>2</sup>.

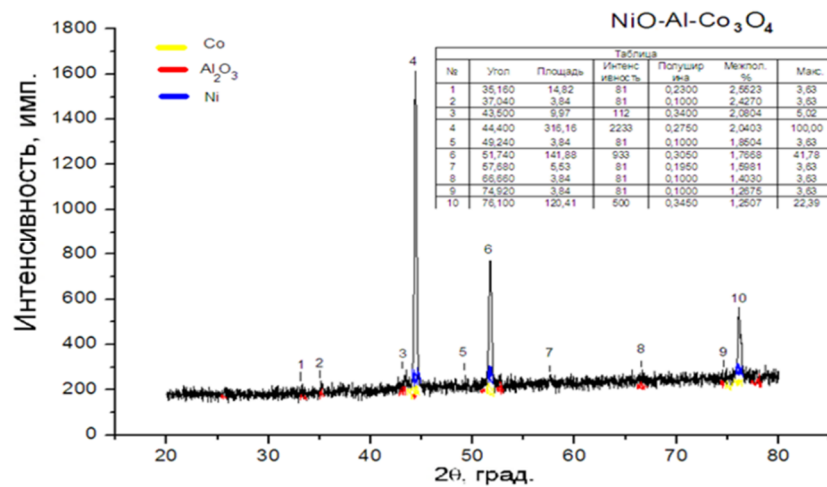


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных металлокерамических мембран.



Предел прочности при изгибе синтезированных образцов достигал 39 МПа. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие фаз свободных Ni и Co, а также оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2).

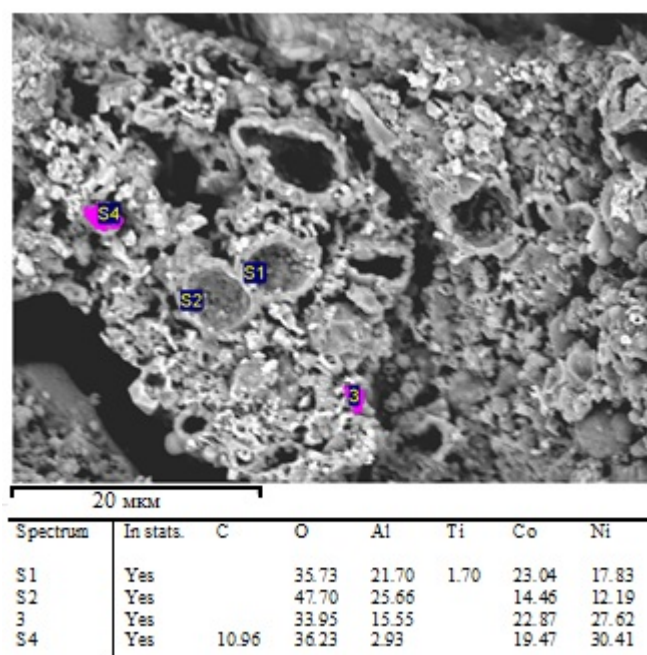


Рисунок 3. Результаты рентгеноспектрального анализа синтезированных образцов.

Микроструктура и результаты рентгеноспектрального элементного анализа излома образца на основе NiO-Al-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> представлены на рисунке 3.

Характеристики пористой металлокерамической мембраны представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики пористой металлокерамической мембраны.

| Геометрические размеры     |        |
|----------------------------|--------|
| Общая длина, мм            | 137    |
| Длина рабочей зоны, мм     | 130    |
| Внешний диаметр трубки, мм | 15     |
| Толщина стенки, мм         | 4      |
| Параметры материала        |        |
| Пористость, %              | 60     |
| Диаметр пор, мкм           | 1–3    |
| Рабочие условия            |        |
| Температура, °С            | до 900 |

Гибридный мембранно-каталитический реактор, на котором была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ по схеме:

$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$ , представляет собой полый цилиндр, изготовленным из жаропрочной стали и содержащий водородселективную мембрану, которая имеет вид тонкостенной трубки, скрученной в спираль для увеличения рабочей поверхности (рис. 4). Конверсия метана в синтез-газ составила 95%.

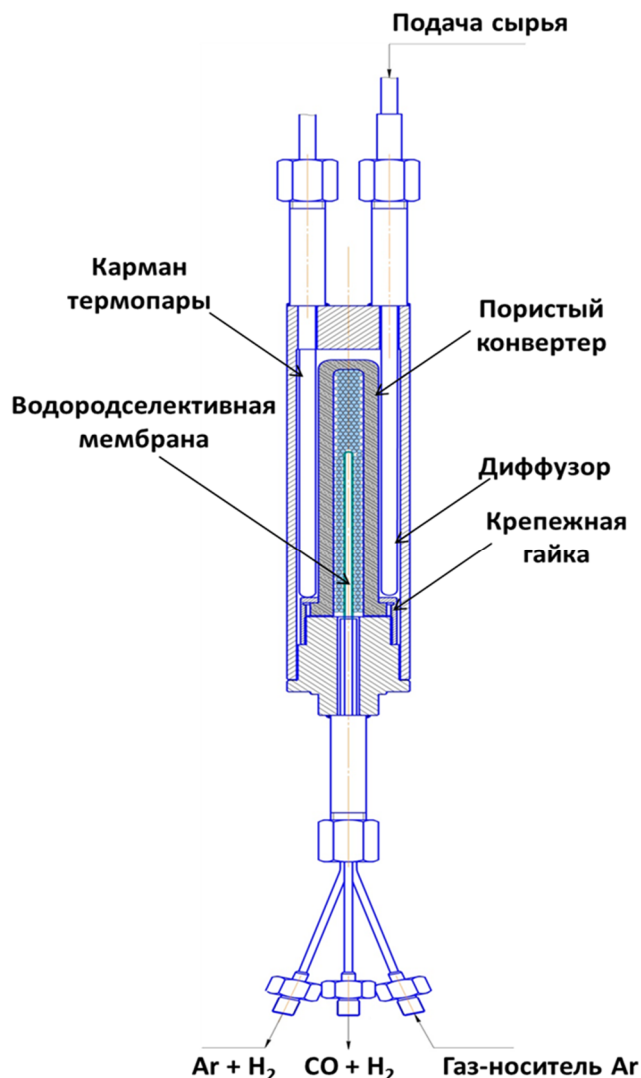


Рисунок 4. Схема гибридного мембранно-каталитического реактора.

Использование содержащей палладий водород-селективной мембраны позволило получать ультрачистый водород (99,9995%) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm. Такой водород может применяться для малотоннажных процессов органического синтеза и производства электроэнергии с применением низко, средне- и высокотемпературных топливных элементов.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-03-00098а.*

## **Литература**

- [1] P.P. Edwards et al. *Energy policy*, 36 (12), (2008) 4356–4362.
- [2] Z. Jiang, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, *Philos Trans Roy. Soc. A.*, 368, (2010) 3346–3364.
- [3] D.B. Levin, R. Chahine, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (10), 2010 4962–4969.
- [4] D.D. Papadimas, S. Ahmed, R. Kumar, *Energy*, 44 (1), 2012 257–277.
- [5] П.Е. Стрижак. Российский конгресс по катализу «РОСКТАЛИЗ», I, (2011) стр. 121.

## МЕХАНОАКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ С СОЛЯМИ

С.Г. Вадченко\*, И.Д. Ковалев, Н.Ф. Шкодич

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

\* [vadchenko@ism.ac.ru](mailto:vadchenko@ism.ac.ru)

При механической активации (МА) порошков происходит ряд физико-химических процессов, вызванных интенсивной механической деформацией частиц: ударом и истиранием. При этом происходит измельчение частиц, образование дефектов кристаллической решетки и формируются ювенильные поверхности, обладающие высокой реакционной способностью. Благодаря появлению новых активных поверхностей происходит холодная сварка частиц и образование наноламинатной структуры. При получении таким способом металлических композитных частиц, как правило, металлы различаются по прочностным свойствам и твердости. Частицы из пластичных металлов могут перейти в аморфное состояние, а более прочные частицы за время активации не успевают измельчиться, что приводит к неоднородности состава.

Процесс механоактивации широко применяется в различных отраслях промышленности и исследованию этого процесса посвящено множество монографий, диссертаций и статей [1–9]. МА является одним из перспективных методов получения композитных порошков. Композитные порошки используют в различных областях техники: в военной, в качестве энергетических добавок к топливам [10–12], в электротехнической, для изготовления контактов [13–17] и т.д. Это требует совершенствования известных и поиска новых методов их получения, в частности, замены дорогостоящих элементных порошков на более дешевые виды сырья – минералы, оксиды, соли металлов. В работах [17–19] разработаны методы прямого получения композитных порошков и соединений при МА смесей порошков металла, оксида и металла восстановителя. Используемый в качестве восстановителя кальций образует легко растворимый оксид, отмываемый от композитных порошков. Не исключены и другие механизмы восстановления, так, например, было показано [20], что при механоактивации воды или льда выделяется водород, который может играть существенную роль в восстановлении металлов. К сожалению, эти методы пока не получили развития. Особый интерес активные композитные порошки представляют для СВС [21, 22]. В большинстве реакций СВС используют смеси из порошков металлов и неметаллов, за исключением реакций с восстановительной стадией, в которых

реагентами служат оксиды и металлы-восстановители. В некоторых случаях используют неорганические соединения, например, пероксиды (для синтеза ферритов или ВТСП) или азиды (для синтеза нитридов). В работе предложено использовать химические процессы, протекающие при механоактивации, в частности восстановление, как минимум, одного из металлов из его соли. Активацию проводили в водных растворах легко восстанавливаемых сульфатов никеля и меди в течение 5 минут в механоактиваторе АГО-2. Полученные смеси отмывали от остатков сульфатов и высушивали. Образование композитных частиц при одновременном восстановлении металла даст возможность получать композитные частицы с более равномерной и тонкой наноламинатной структурой. На рисунках 1–3 показаны рентгенограммы продуктов активации и термограммы их нагрева в атмосфере аргона

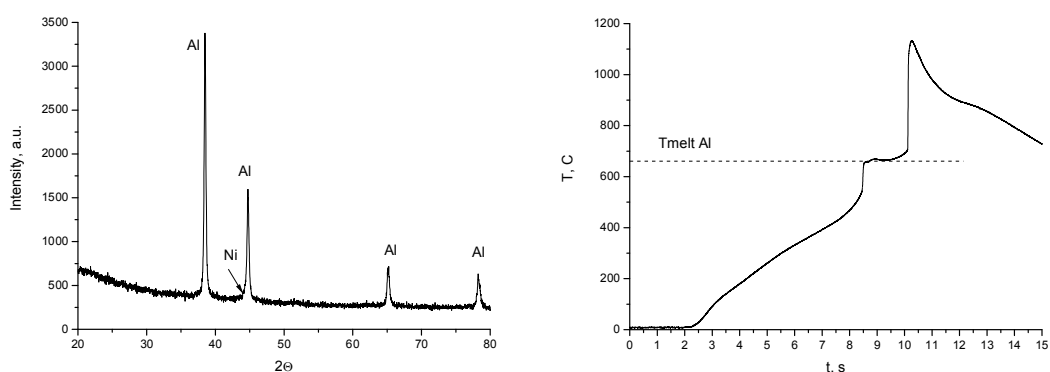


Рисунок 1. Рентгенограмма продуктов активации порошка алюминия с  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и соответствующая термограмма их нагрева.

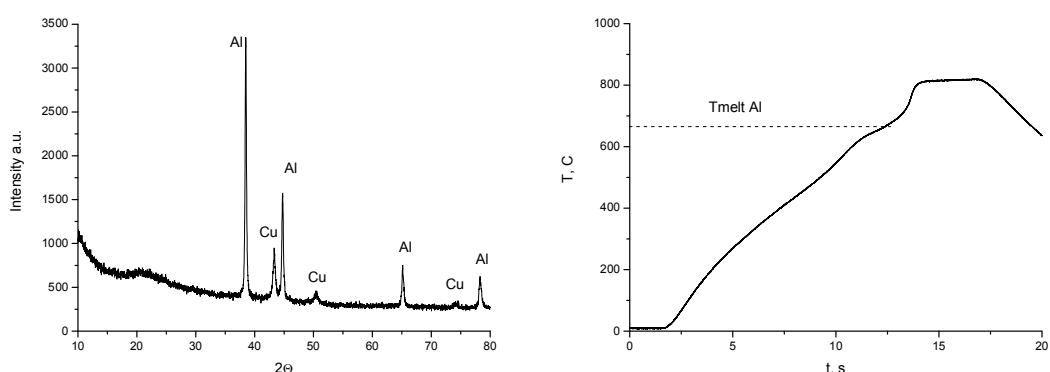


Рисунок 2. Рентгенограмма продуктов активации порошка алюминия с  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и соответствующая термограмма их нагрева.

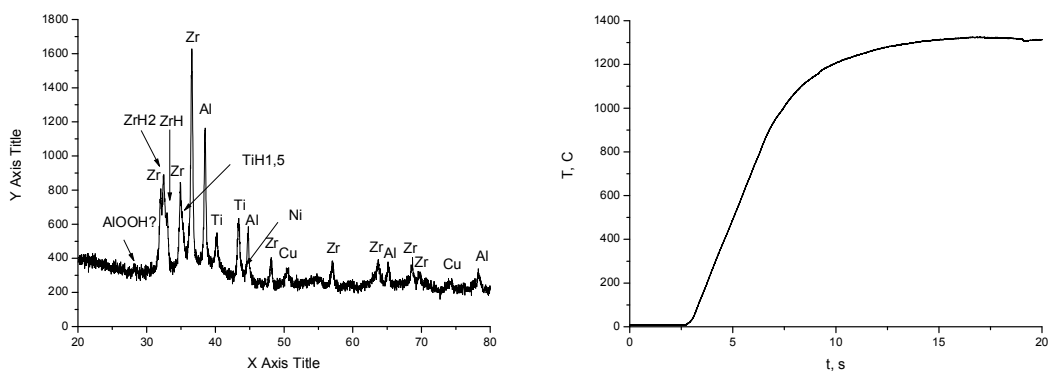


Рисунок 3. Рентгенограмма продуктов активации смеси порошков Zr, Ti и Al с  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и соответствующая термограмма их нагрева.

Разогрев смесей Ni-Al и Cu-Al начинается при температурах значительно ниже температуры плавления алюминия, что говорит о хорошем смешении алюминия с восстановленным металлом (рис.1, рис.2). Разогрева и воспламенения смесей, полученных при активации смеси порошков Zr, Ti и Al с  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  не было обнаружено при нагреве вплоть до 1600 °С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–03–00438. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

## Литература

- [1] Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов, Механохимический синтез в металлических системах, Новосибирск, Параллель, 2008, с. 311
- [2] Е.Г. Авакумов, Механические методы активации химических процессов, Новосибирск, Наука, 1986, с. 305.
- [3] Г. Хайнике. Трибохимия, Пер. с англ, Москва, Мир, 1987, с. 584.
- [4] Е.Г. Авакумов, Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья, Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев, Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2009, с. 155.
- [5] В.В. Болдырев, Успехи химии, 3, (2006) 203–216.
- [6] Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий, под ред. Е.Г. Авакумова, Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2009, с. 342.

- [7] Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами, под ред. О.И. Ломовского, Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2010, с. 423.
- [8] Г.М. Гусев, В.И. Молчанов, Механохимические явления при сверхтонком измельчении, Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1971, с. 174.
- [9] В.А. Полубояров, О.В. Андриюшкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева, Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах, Новосибирск, Изд-во НГУ, 2011, с. 604.
- [10] Escot Bocanegra, P. Chauveau, and I. Gökalp, *Aerospace Science and Technology*, 11 (1), (2007) 33–38.
- [11] Shashank L. Vummidi, Yasmine Aly, Mirko Schoenitz, and Edward L. Dreizin, *Journal of Propulsion and Power*, 26 (3), (2010) 454–460.
- [12] А.Л. Брейтер, В.М. Мальцев, Е.И. Попов, ФГВ, 26 (1), (1990) 97–104.
- [13] D.V. Dudina, O.I. Lomovsky, M.A. Korchagin and V.I. Mali, *Chemistry for Sustainable Development*, 12, (2004) 319–325.
- [14] S.-H.Chang, S.-H.Chen, K.-T.Huang, C.Liang, *Powder Metallurgy*, 56 (1), (2013) 77–82.
- [15] P. Sahani, S. Mula, P.K. Roy, P.C. Kang, C.C. Koch, *Materials Science and Engineering*, 528, (2011) 7781–7789.
- [16] D.L. Zhang, *Progr. Mater. Sci.*, 49, (2004) 537–560.
- [17] S. Sheibani, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 5, (2012) 496–501.
- [18] G.B. Schaffer and P.G. McCormick. *Materials Science Forum*, 88–90 (1992), 779–786.
- [19] Yinong Liu, M.P. Dallimore, and P.G. McCormick, *Appl. Phys. Lett.*, 60, (1992) 3186–3190.
- [20] Л.П. Калачева, В.В. Корякина, А.Ф. Федорова, *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*, (2009) 1–6.
- [21] А.Г. Мержанов. *Твердопламенное горение*. Черноголовка: ИСМАН, 2000, с. 224.
- [22] Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Под ред. А.Г. Мержанова, Черноголовка, Территория, 2003, с. 368.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВС

О.М. Милосердова\*, Т.И. Игнатъева, В.Н. Семенова, Т.В. Барина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*mola@ism.ac.ru](mailto:*mola@ism.ac.ru)

Химические продукты, получаемые методом СВС, представляют собой соединения, синтез которых сопровождается значительным тепловыделением. В результате эти соединения отличаются от своих аналогов, получаемых другими методами, более высокой химической и фазовой чистотой и меньшим содержанием примесей. Накопленный материал по их анализу позволил предположить, что относиться к ним следует, как к новым материалам и разрабатывать новые подходы к проведению химических анализов.

Синтез новых видов тугоплавких материалов с заданными свойствами требует тщательного изучения соотношения этих свойств с химическим составом конечных продуктов. Для установления области практического использования целевых продуктов СВС необходима их полная аттестация, включающая в себя результаты химического анализа на содержание не только основных компонентов, но и примесей, влияющих на свойства синтезированных материалов.

Все сказанное выше указывает на важную роль химического анализа в развитии СВС-технологии. Высокая требовательность к установлению стехиометрии основных компонентов в конечном продукте синтеза, к определению содержания примесных элементов, побочных соединений предполагает применение как современных физико-химических методов анализа: атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии, потенциометрии, кулонометрии, хроматографии, так и классических методов «мокрой химии»: комплексометрического, кислотно-основного, окислительно-восстановительного титрования, гравиметрии.

При определении металлических составляющих в продуктах СВС важным этапом химического анализа является разложение соединения и количественное переведение его в раствор. Данная стадия часто является наиболее длительной в процессе анализа из-за высокой стойкости синтезированных материалов. Для разложения используются разнообразные приемы: сплавление с щелочью,



окислительно-восстановительное плавление, растворение в кислотах. По химической стойкости продукты СВС можно разделить условно на следующие группы (табл.1).

Таблица 1. Способы разложения СВС-порошков и перевода их в раствор

| №/№ | Анализируемый материал   | Условия разложения  |
|-----|--|---|
| I   | <b>Нитриды:</b> AlN; Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN; BN-SiO <sub>2</sub> ; BN-SiC<br><b>Карбиды:</b> SiC; B <sub>4</sub> C; WC; MoC; TiC;<br><b>Бориды:</b> TiB <sub>2</sub> ; ZrB <sub>2</sub> ; (Ti,Cr)B <sub>2</sub> ; BN-TiB <sub>2</sub><br><b>Силициды:</b> MoSi <sub>2</sub> ; TiSi <sub>2</sub> | Сплавление со щелочью в присутствии окислителя  |
| II  | <b>Композитные материалы:</b> (Ti,Cr)C-Me; (Ti,Cr)C; (Ti,W)C; (Ti,Mo,W)C-Me; TiC-TiB <sub>2</sub> ; (Ti,Cr)B <sub>2</sub> -Me  | Предварительная обработка кислотами (HF-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HF-HNO <sub>3</sub> ), затем сплавление с KOH  |
| III | <b>Карбиды:</b> Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ; Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Me; (Ti,Cr)C; (Ti,W)C; (Ti,Cr)C-Me<br><b>Интерметаллиды:</b> Ni-Al; Ni-Cr; Fe-Al; Co-Al<br><b>Сложные оксиды:</b> (La, Ca, Cr <sub>2</sub> )O <sub>x</sub> ; (La,Cr)O <sub>y</sub>  | Сплавление с K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> или со смесью K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| IV  | <b>Сложные оксиды:</b> CaTiO <sub>3</sub> + кальцинат; CaZrTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +кальцинат, CsAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +кальцинат (кальцинат – смесь M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , имитирующая высокоактивные отходы)  | Предварительная обработка смесью кислот, затем сплавление с K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |
| V   | <b>Карбиды:</b> TiC; (Ti,Mo)C; (Ti,Mo,W)C; (Ti,Mo,W)C-Me; WC; MoC<br><b>Карбонитриды:</b> TiCN; (Ti,Mo)CN;<br><b>Силициды:</b> MoSi <sub>2</sub> ; TiSi <sub>2</sub>   | Разложение смесью кислот HF-HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |

Как видно из таблицы, некоторые соединения (например, сложные карбиды титана-хрома, содержащие их композитные материалы, силициды) можно переводить в раствор по-разному. Это зависит от условий их получения, состава композиционного материала и от применяемого в дальнейшем метода определения элементов.

Сделанная на основе накопленного экспериментального материала классификация продуктов СВС позволяет предопределить метод разложения анализируемого образца.

Полноту протекания процесса СВС можно оценить по содержанию в конечном продукте несвязанных («свободных») элементов или соединений, составляющих исходную шихту для получения целевого соединения (таблица 2).

Таблица 2. Определение свободных элементов в СВС-материалах

| Элемент  | Метод отделения и определения «свободного» элемента  |
|----------|--|
| Углерод  | <b><u>Карбиды и карбонитриды, содержащие Ti, Mo, W:</u></b> обработка смесью кислот HF-HNO <sub>3</sub> с последующим сжиганием не растворившегося свободного углерода в атмосфере кислорода при температуре 100-1200 <sup>0</sup> С.<br><b><u>Карбиды Cr, Si, B, их композиты:</u></b> сжигание в атмосфере кислорода при более низкой температуре, чем требуется для основного продукта.<br><b><u>Окончание анализа:</u></b> кулонометрическое титрование образовавшегося CO <sub>2</sub> .  |
| Бор      | <b><u>B<sub>4</sub>C, BN и производные на их основе:</u></b> экстракция бора и оксида бора смесью HF-HNO <sub>3</sub> .<br><b><u>TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> и их производные:</u></b> разложение основного продукта раствором серной кислоты, далее экстракция свободного бора из остатка смесью H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HNO <sub>3</sub> .<br>Экстракция оксида бора водой из другой навески образца.<br><b><u>Окончание анализа:</u></b> потенциометрическое титрование маннитборной кислоты. Содержание свободного бора и B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> находят из разности двух определений. |
| Кремний  | <b><u>Кремнийсодержащие продукты:</u></b> экстракция несвязанного кремния раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт.<br><b><u>Окончание анализа:</u></b> спектрофотометрическое определение кремния в виде кремниймолибденового комплекса; атомно-абсорбционный метод.  |
| Алюминий | <b><u>Нитрид алюминия:</u></b> газовольюмометрическое определение водорода, выделяющегося в результате реакции свободного алюминия с соляной кислотой.<br><b><u>Интерметаллиды и композиты:</u></b> экстракция свободного алюминия раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт.<br><b><u>Окончание анализа:</u></b> спектрофотометрическое определение в виде комплекса с хромазуолом С; атомно-абсорбционный метод; титрование с ЭДТА (для больших количеств алюминия).  |

В таблице 2 приведены примеры определения некоторых элементов в различных классах анализируемых СВС-соединений. При разработке методик определения свободных элементов в синтезированных продуктах необходимо найти оптимальные условия раздельного определения свободного элемента и связанного. Результаты, получаемые при определении «свободных» элементов, позволяют откорректировать параметры проведения процесса СВС и получить однофазный продукт с минимальным содержанием примесей или многофазный продукт с заданным содержанием фаз.

Используя разные приемы разложения СВС-продуктов, разные способы определения элемента в зависимости от природы образца, результаты определения свободных элементов, в том числе не прореагировавших исходных компонентов шихты, можно провести химический фазовый анализ целевого продукта.

В результате можно откорректировать условия горения и состав шихты, количественно определить соотношения фаз в сложных композитных материалах, наличие промежуточного соединения в конечном продукте, установить способ дополнительной очистки соединений для получения высококачественного материала с заданными свойствами.

### **Литература**

[1] Р. Бок. Методы разложения в аналитической химии. Москва, из-во «Химия», 1984.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА WC-W<sub>2</sub>C МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.Т. Телепа\*, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, В.И. Вершинников

Федеральное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[magnetic@ism.ac.ru](mailto:magnetic@ism.ac.ru)

В рамках проведения работ по совершенствованию технологических процессов получения WC и снижению содержания примесей используется перспективный, экологически чистый метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1–3]. Разновидностью метода СВС является электротепловой взрыв (ЭТВ), в котором стимулирование экзотермической реакции осуществляется электрическим током [3]. Электрический ток, проходя через синтезируемую смесь, позволяет безградиентно нагревать электропроводящий образец.

Процесс СВС, совмещенный с электротепловым нагревом (взрывом) под давлением, можно рассматривать как путь совершенствования технологии получения WC: снижение содержания вредных примесей (режим самоочистки от кислорода, азота); регулирование размеров зерен; уменьшение времени синтеза; отказ от защитных сред; возможность совмещения режима синтеза с прессованием конечного продукта [3].

Постановка задачи. Исследование возможности синтеза системы W-C методом электротеплового взрыва под давлением. В работе использовали стехиометрическую смесь порошка вольфрама марки ПВН (25 мкм), с удельной поверхностью 1,7–2,4 м<sup>2</sup>/г, сажи марки П804Т с 13–15 м<sup>2</sup>/г, дисперсностью менее 0,2 мкм. Исходные порошки сушили при температуре 400 К, смешивали в «пьяной бочке». Полученную смесь (20 г) засыпали в пресс-форму, и с помощью поршня создавали давление. Включали электрический нагрев и нагревали до температуры воспламенения, при которой происходил электротепловой взрыв. Синтез проводили при давлениях 96 МПа и 20 МПа и скорости нагрева 1300 К/с. Температуру и время синтеза регулировали изменением величины электрического тока и напряжения. Регулируемая плотность тока позволяет устранить разброс исходных характеристик смеси: различные размеры частиц, чистота поверхности (окисные пленки), разброс давления пуансона и т.д.

Полученный материал изучали методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализов на автоэмиссионном сканирующем электронном

микроскопе сверхвысокого разрешения. Микротвердость измеряли на ПМТЗ, плотность – методом гидростатического взвешивания.

Система W–C состоит из вольфрама, углерода и двух устойчивых фаз карбида:  $W_2C$  – низший карбид вольфрама и  $\delta$ -WC – высший карбид вольфрама, обозначают просто WC, образуя металлическую гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ). Существующие модификации фазы  $W_2C$  обусловлены различным видом распределения атомов углерода ( $\epsilon$ - $W_2C$ ,  $\gamma$ - $W_2C$ ) – низший и высокотемпературный карбиды, соответственно. Температурная область существования двух последних фаз ниже 3058 К [2].

Исходя из условий эксперимента: плотность тока, скорость нагрева, давление провели синтез системы W–C. Для синтеза выбран вариант – получение плавленого карбида вольфрама: скорость нагрева 1300 К/с, давление 96 МПа и 20 МПа, плотность тока  $2,0 \cdot 10^6$  А/м<sup>2</sup>, напряжение 10 В.

На рисунке 1 показана рентгенограмма продуктов ЭТВ, полученных при давлении 96 МПа, время синтеза 25 с. Рентгенограммы WC– $W_2C$  были получены для давлений 20 МПа и 96 МПа. Вид рентгенограммы образцов, полученных при давлении 96 МПа идентичен по положению и интенсивности пиков рентгенограмме образцов, синтезированных при давлении 20 МПа.

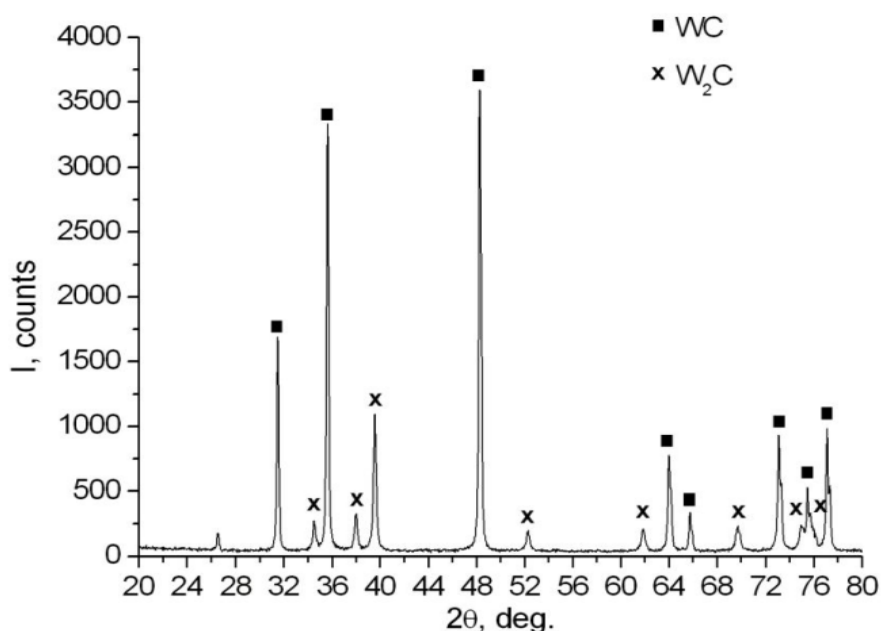


Рисунок 1. Рентгенограмма синтезированной системы WC– $W_2C$ , полученной методом ЭТВ под давлением 96 МПа.

Интенсивность пика  $W_2C$  при 20 МПа, нормированного к  $WC$ , составляет 24,3%, для 96 МПа – 22,9%, т.е. разброс параметров находится в рамках экспериментальной ошибки – менее 10%. Исходя из тождественности рентгенограмм, представлена одна, при давлении 96 МПа. Давление сжатия не влияет на фазовый состав продуктов ЭТВ. Результаты рентгенофазового анализа показали полное превращение исходных реагентов в конечный продукт. Фазовый состав полученного продукта  $WC$  и  $W_2C$  77,1% и 22,9%, соответственно. Период решетки монокарбида  $WC$   $a = 2,906\text{Å}$ ,  $c = 2,837\text{Å}$  и полукарбида  $W_2C$   $a = 2,999\text{Å}$ ,  $c = 4,731\text{Å}$ , величины совпадают с литературными данными [2]. Для двухкомпонентной системы  $W-C$  адиабатическая температура горения  $T=975\text{ K}$ , ранее методом СВС синтез не проводился. В продуктах синтеза не обнаружено содержания вредных примесей (кислорода, азота, гидроксида вольфрама), которые обычно присутствуют при карбидотермическом способе получения карбидов. Фаза  $WC$  стабильна в широком интервале температур и не имеет области гомогенности. Поэтому, небольшое отклонение от стехиометрического состава приводит к появлению вторых фаз –  $W_2C$ , графита или вольфрама.

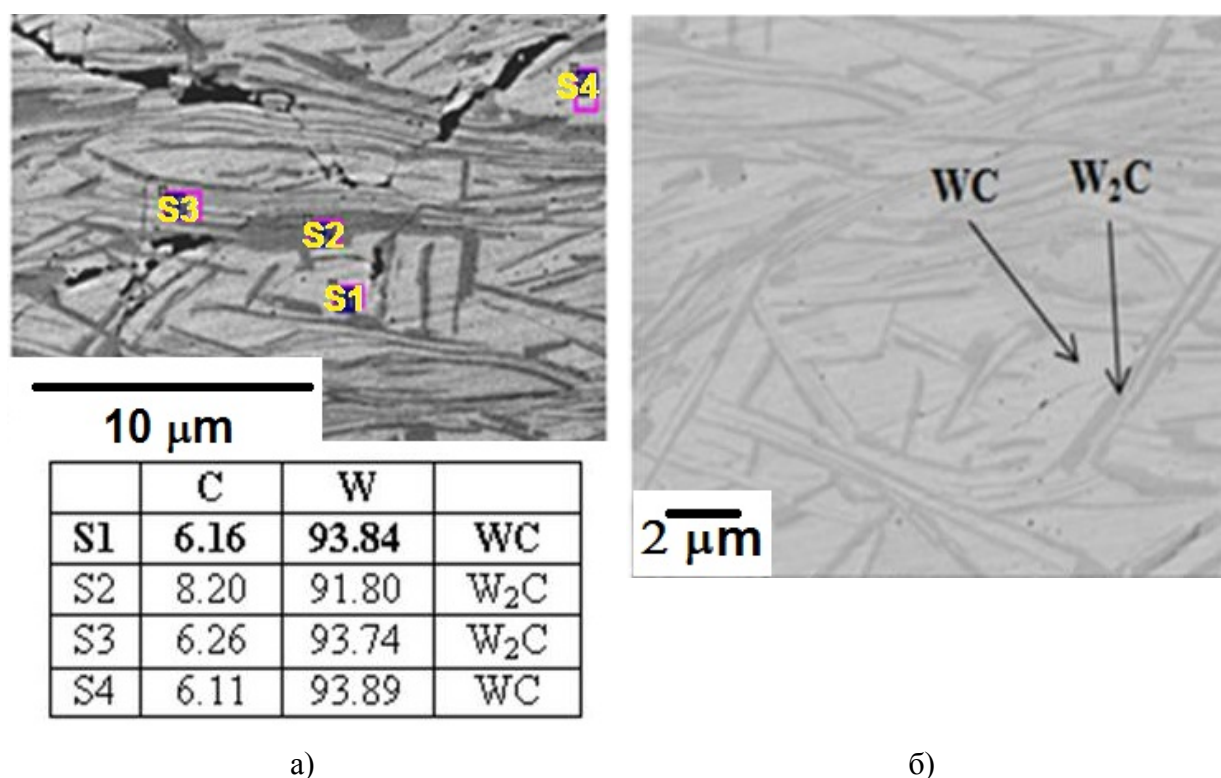


Рисунок 2. Микроструктура и химический состав керамики  $WC-W_2C$ .

На рисунке 2а представлена микроструктура и элементный состав керамического композита, полученного при давлении 96 МПа. Синтезированный композит имеет

слоистую структуру, состоящую из пластинчатых частиц WC (светлые) и W<sub>2</sub>C (темные). Содержание фазы WC более высокое, чем W<sub>2</sub>C, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Частицы распределены в виде чередующихся слоев в объеме композита, длина их составляет 4–10 мкм, а толщина – 45–100 нм (рис. 2б).

Измерение физико-механических характеристик показало, что керамический композит WC–W<sub>2</sub>C, синтезированный при давлении 96 МПа, консолидирован до плотности 12,5 г/см<sup>3</sup> и обладает средней микротвердостью 16 ГПа. Максимальная микротвердость композита достигает 21 ГПа, это соответствует микротвердости плавленного карбида вольфрама.

Выводы. Впервые методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением с использованием смеси порошков вольфрама и сажи синтезирован керамический композит WC–W<sub>2</sub>C. Преимущество данного метода заключается в возможности одновременного осуществления синтеза и консолидации керамического композита. Показано, что полученный композит имеет слоистую микроструктуру, состоящую из чередующихся слоев WC и W<sub>2</sub>C, имеющих толщину 45–100 нм. Определены физико-механические характеристики полученного композита – плотность составляет 12,5 г/см<sup>3</sup>, а микротвердость по Виккерсу – 16 ГПа.

## **Литература**

- [1] А.Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка. Изд-во ИСМАН, 1998, 511 с.
- [2] А.С. Курлов, И.А. Гусев. Успехи химии, 7, (2006) 687–708.
- [3] V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov, Jnt. Journal of SHS, 24, (2015) 251–252.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ $TiB_2$ – $CrB$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ИХ СВОЙСТВА

А.В. Щербаков\*, В.А. Щербаков, В.Ю. Баринов, И.Д. Ковалев, А.Ф. Беликова

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

\* [ismandrew@ism.ac.ru](mailto:ismandrew@ism.ac.ru)

Диборид титана ( $TiB_2$ ) обладает высокой температурой плавления, износостойкостью, твердостью и стабильностью свойств в широком температурном интервале. Эти свойства делают его перспективным материалом для создания изделий с высоким ресурсом работы при высокой температуре и в условиях абразивного износа. Недостатком материала является хрупкость, что ограничивает область его применения.

Актуальной задачей является получение высокопрочных керамических композитов, сохраняющих свою работоспособность при высоких температурах.

Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов на основе  $TiB_2$ – $CrB$  методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Методика эксперимента описана в [1, 2]. Особенностью метода является то, что исследуемый образец, спрессованный из смеси порошков титана, хрома и бора, нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений  $TiB_2$  и  $CrB$  и прессование горячего продукта.

Данный метод является оригинальным, так как в одну стадию позволяет осуществить синтез и консолидацию тугоплавких соединений. Высокая эффективность метода обусловлена сокращением промежуточных стадий синтеза и измельчением до микронного размера отдельных тугоплавких соединений. Принципиальная новизна метода заключается в том, что дополнительный электрический нагрев позволил обеспечить тепловой режим получения СВС-композитов с минимальной остаточной пористостью и высоким содержанием керамической связки.



Целью работы является исследование влияния электрического напряжения и состава реакционной смеси на параметры ЭТВ, микроструктуру и физико-механические характеристики композитов  $TiB_2-CrB$ .

На рисунке 1а представлены термограммы ЭТВ смеси, содержащей 30 % мас. (Cr+B) и полученные при давлении 96 МПа и электрических напряжениях  $U$ : 1 – 9,5 В; 2 – 7,4 В; 3 – 3,5 В. Видно, что ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Тепловой взрыв осуществляется при достижении температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия в системе. Экспериментальные результаты показали, что электрическое напряжение оказывает существенное влияние на параметры ЭТВ. Увеличение электрического напряжения от 3,5 В до 9,5 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 26,2 сек до 3,6 сек, уменьшению температуры воспламенения от 1000 К до 500 К и увеличению максимальной температуры ЭТВ от 2500 К до 3000 К. В этих условиях в продуктах ЭТВ  $TiB_2$  находился в твердом ( $T_{пл}=3500$  К), а CrB – в жидком состоянии ( $T_{пл}=2400$  К).

На рисунке 1б представлены зависимости изменения относительного электрического сопротивления  $R$  образца от величины электрического напряжения  $U$ . В ходе ЭТВ на стадии предвзрывного разогрева действующее значение электрического напряжения остается постоянным, а электрическое сопротивление образца существенно уменьшается. Это связано с электроспеканием металлических частиц и увеличением поверхности контакта между реагентами [3].

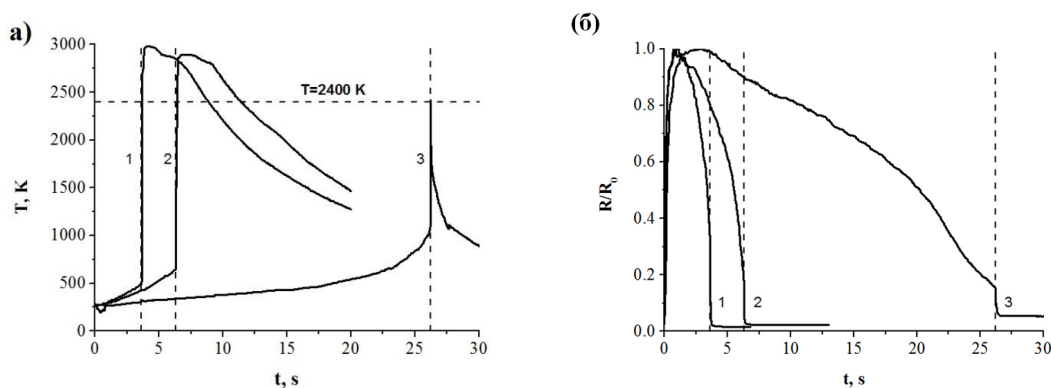


Рисунок 1. Временные зависимости температуры (а) и относительного электрического сопротивления (б) образца полученные при  $P=96$  МПа и  $U$ : 1 – 9,5 В; 2 – 7,4 В; 3 – 3,5 В.

На рисунке 2а представлены термограммы ЭТВ различных составов, полученные при давлении 96 МПа и электрическом напряжении 11 В. Тепловой взрыв происходит при температуре воспламенения, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, что приводит к срыву теплового равновесия. При увеличении содержания в смеси доли (Cr+V) от 0,3 до 0,7 время воспламенения увеличивается от 3 сек до 3,5 сек, температура воспламенения возрастает от 510 К до 660 К, а максимальная температура ЭТВ уменьшается от 3000 К до 2600 К. Максимальная температура ЭТВ практически совпадает с адиабатической температурой горения, рассчитанной по программе «THERMO». Это связано с тем, что мощность химического источника тепловыделения значительно превышает мощность электрического источника. Поэтому, электрический источник нагрева не оказывает существенного влияния на максимальную температуру ЭТВ.

На рисунке 2б представлены зависимости изменения относительных электрических сопротивлений образцов различного состава. Экспериментальные кривые практически совпадают, что обусловлено одинаковым электрическим сопротивлением образцов. Несмотря на различный химический состав, смеси обладают практически равными электрическими сопротивлениями. Это связано с тем, что электропроводность образцов, спрессованных из смеси порошков, зависит от содержания металлических частиц. Поскольку в разных смесях суммарное содержание титана и хрома изменяется незначительно, то электрические сопротивления образцов практически не отличаются.

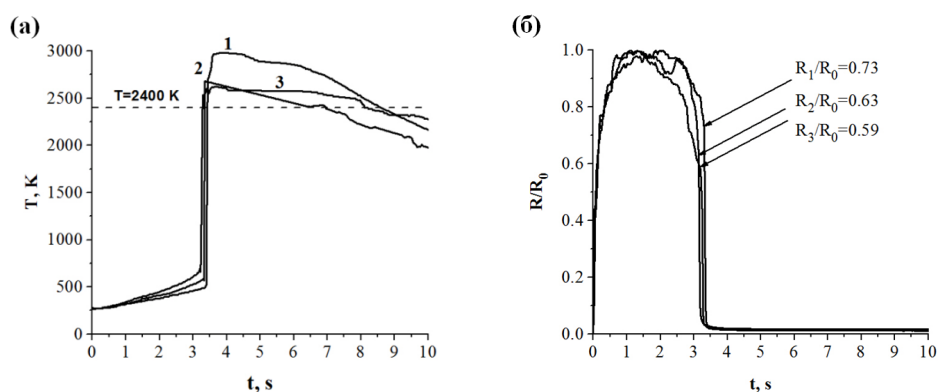


Рисунок 2. Временные зависимости температуры (а) и относительно электрического сопротивления (б) образца при ЭТВ смесей с содержанием (Cr+V)  $x$ : 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,7 при  $P=96$  МПа и  $U=11$  В.

Эксперименты показали, что на стадии предвзрывного нагрева относительное электрическое сопротивление исследуемого образца уменьшается. Это связано с формированием поверхности контакта между частицами под действием электрического напряжения [3]. При увеличении в смеси доли (Cr+V) от 0,3 до 0,7 к моменту воспламенения относительные значения электрических сопротивлений образцов уменьшаются на 27–41 % соответственно.

На стадии теплового взрыва происходит резкое изменение электрических параметров: электрическое сопротивление уменьшается, а электрический ток увеличивается. Это связано с тем, что при быстропротекающем экзотермическом взаимодействии резко увеличивается площадь контактной поверхности реагентов. Время экзотермического взаимодействия на стадии теплового взрыва составило 50 мс. Важно отметить, что совпадение по времени скачкообразного изменения температуры ЭТВ и силы электрического тока указывает на осуществление режима теплового взрыва. Электрические параметры после окончания экзотермического превращения практически не изменяются.

На рисунке 3 показаны микроструктуры СВС-композитов  $TiB_2$ -CrV, полученных ЭТВ смесей с разным содержанием (Cr+V). Видно, что зерна  $TiB_2$  (темная фаза), имеют шестигранную форму, характерную для фазы с гексагональной кристаллической структурой.

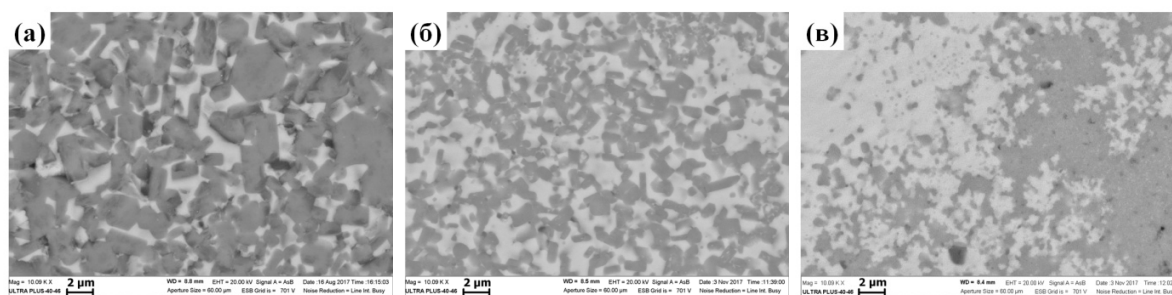


Рисунок 3. Микроструктуры СВС-композитов  $TiB_2$ -CrV с содержанием CrV: а – 30 % мас.; б – 50 % мас.; в – 70 % мас., полученных при  $P=96$  МПа и  $U=11$  В.

Они равномерно распределены в связке из CrV (светлая фаза). Связка практически полностью заполнила поровое пространство, так как расплавленный моноборид хрома хорошо смачивает поверхность зерен диборида титана. При этом зерна диборида титана

частично образуют непрерывный каркас, что обуславливает высокую микротвердость композита. При увеличении доли связки от 30 до 70 % мас. размер зерен  $TiB_2$  уменьшается от 2–4 мкм до 0,1–0,2 мкм.

Результаты измерения микротвердости композитов  $TiB_2$ –30CrB по Виккерсу представлены в таблице 1. При увеличении электрического напряжения от 3,5 В до 9,5 В микротвердость композита увеличивается в два раза.

Таблица 1. Параметры ЭТВ и полученных керамических композитов  $TiB_2$ –30CrB

| Электрические параметры |          | Температура, К |       | Размер зерна $TiB_2$ , мкм | Микротвердость по Виккерсу, кг/мм <sup>2</sup> |
|-------------------------|----------|----------------|-------|----------------------------|--|
| $U$ , В                 | $I$ , кА | $T_{ig}$       | $T_m$ |                            |  |
| 3,5                     | 0,5      | 1070           | 2420  | 0,5–1                      | 1500–1700                                      |
| 7,4                     | 1,2      | 650            | 2890  | 1–2                        | 2100–2500                                      |
| 9,5                     | 2,0      | 500            | 2980  | 2–3                        | 2700–3100                                      |

Величина электрического напряжения оказывает влияние на размер синтезируемых дисперсных частиц. Изменение размера частиц обусловлено температурой ЭТВ. При увеличении электрического напряжения плотность композита повышается практически до нулевой пористости, а микроструктура становится гомогенной.

Измерение микротвердости СВС-композитов по Виккерсу показали, что при содержании CrB 30 % мас. значение микротвердости композита составляет 3150 кг/мм<sup>2</sup>, а при CrB 70 % мас. – 2200 кг/мм<sup>2</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 17-58-04081 Бел\_мол\_а).

Работа выполнена при участии РЦКП ИСМАН.

## Литература

- [1] В.А. Щербаков, В.Т. Телера, А.В. Щербаков. Композиты и наноструктуры, 8 (2016) 70–80.
- [2] А.В. Щербаков, В.Ю. Баринев, А.С. Щукин, И.Д. Ковалев, В.А. Щербаков, Т.Д. Маликина, А.И. Альхименок. Фундаментальные исследования, 11-2, (2017) 344–349.

- [3] X. Liu, X. Song, J. Zhang. International Journal of Computer Aided Engineering and Technology, 1, (2008) 94–104.
- [4] В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, Н.В. Сачкова, А.В. Самохин. Письма о материалах, 5, (2015) 20–23.

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ ДЕФОРМАЦИИ, КАК ВИД ОТКОЛЬНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ

А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова\*, Е.В. Петров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*svburavova@yandex.ru](mailto:svburavova@yandex.ru)

Первые наблюдения полос локализованной деформации (ПЛД) относятся к 1879 г., когда Н. Tresca обнаружил  $x$ -подобные формообразования на кованных платиновых заготовках [1]. С середины XIX века интенсивно изучаются процессы превращения пластической деформации в тепло. W.S. Farren, G.I. Taylor в 1925 г. и Н. Quinney в 1934 г. показали, что при определенных условиях, тепло, ответственное за *постепенное* разупрочнение материала, приводит к потере стабильности пластической деформации и образованию локализованных полос. В 1944 г. С. Zener и J.H. Hollomon перенесли эти представления о тепловом разупрочнении на образование тонких полос сдвига (синоним ПЛД). В настоящее время термомеханическая модель является общепризнанной, а наличие высокой температуры в ПЛД отмечается почти в каждой статье по структурным исследованиям. Экспериментально измерить температуру в полосах локализации в настоящее время не представляется возможным, поэтому она вычисляется. По разным источникам расчетная температура в ПЛД меняется от 400 до 800 °С. Модели деформированного твердого тела Джонсона-Кука (Johnson-Cook) и Зерилли-Амстронга (Zerilli-Armstrong), наиболее часто используемые в расчетах температуры, содержат пять подгоночных параметров. Для описания импульсных процессов такие модели не пригодны, поскольку они неадекватно описывают процессы за фронтом ударной волны. Проведенный в работе [1] расчет показал, что время жизни высокой температуры (800 °С) в ПЛД составляет всего 1 нс. Процесс образования полос локализованной деформации нельзя считать адиабатическим.

Несмотря на многочисленные исследования, термомеханическая модель не смогла предложить какие-либо представления о зарождении и развитии процесса локализации и не способна прогнозировать места возникновения полос деформации, не может объяснить, почему тепловое разупрочнение проявляется в очень тонких полосах. Попытки установить

влияние физико-механических свойств материала на процесс локализации не увенчались успехом.

В настоящее время накопилось достаточное количество данных, которые противоречат общепринятой модели локализации: прохождение полос локализации по материалу без видимого деформированного состояния [2–4]; нет убедительных доказательств разупрочнения материала в полосах локализации. Высокая микротвердость в стальных материалах объясняется мелкозернистой структурой и науглероживанием дисперсных частиц [5, 6]. В титановых сплавах полосы сдвига на 25% более твердые, чем недеформированный материал [4]. Однако, после воздействия сходящихся ударных волн микротвердость титанового сплава возрастает в 1,2–1,5 раза [7]. Анализ термомеханической модели показывает ее несостоятельность.

Большой объем работ по исследованию ПЛД проведен в Новосибирске на основе экспериментов по обжатию толстостенных цилиндров. Исследователи [8–10] показали, что роль исходной структуры в инициировании процесса локализации не значительна. Медь и фторопласт, имеющие качественно различные структуры, образуют схожую систему трещин вблизи центральной части образца (рис. 1).

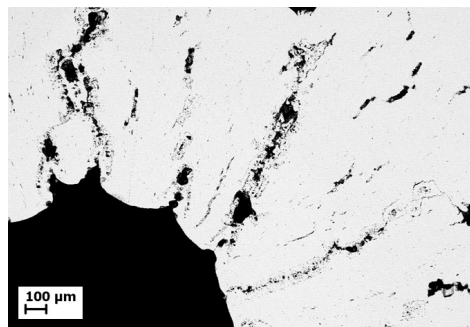


Рисунок 1. Шлиф поперечного сечения полого цилиндра после всестороннего обжатия.

Радиальные трещины соединяются с внутренней полостью и переходят в полосы адиабатического сдвига во внутренних областях образца. Кольцевой слой материала вблизи внутренней полости характеризуется значительной деформацией, которая обнаруживается по вытянутым зернам феррита. ПЛД и трещины на шлифах локализуются в областях интенсивной деформации, т.е. располагаются в «перемолотой структуре».

Рассмотрение процесса коллапса толстостенной трубы с позиций волновой механики показало, что потеря устойчивости фронта ударной волны при сходимости к

центру образца, проявляется в образовании выступов [11]. При выходе фронта на внутреннюю поверхность образца, последняя становится волнистой (рис. 1). Выступы рельефа первыми подвергаются разгрузке, создавая волны растяжения. Интерференция волн разгрузки с двух ближайших выступов создает области растягивающих напряжений в промежутке *между выступами*, где зарождаются трещины, если величина растягивающих напряжений превышает динамический предел прочности материала. По мере углубления откольной трещины, интенсивность растягивающих напряжений падает, и трещины перерастают в ПЛД. Деформированное состояние материала формируется на стадии схождения ударной волны к центру, а откольная повреждаемость (трещины и ПЛД) появляется на стадии разгрузки. Оба процесса деформирование и повреждаемость разнесены по времени и не являются зависимыми. Так впервые была обнаружена откольная природа образования полос локализации. Локализация возникает в зоне интерференции волн разгрузки при напряжениях растяжения ниже откольной прочности, где нарушение сплошности не возникает. Откольная модель локализации деформации доказана многочисленными экспериментами по переходу откольных трещин в ПЛД [12]. Локализация деформации возникает в результате высокоскоростного растяжения, а не при тепловом разупрочнении. Геометрическое расположение граней образца является методом, позволяющим управлять процессом локализации, заранее определять местонахождения ПЛД в образце. Откольная модель локализации решила проблемы, которые оказались не под силу термомеханической модели. Изучение структуры ПЛД на основе откольной модели, позволило обнаружить ряд интересных особенностей, ранее не известных в литературе.

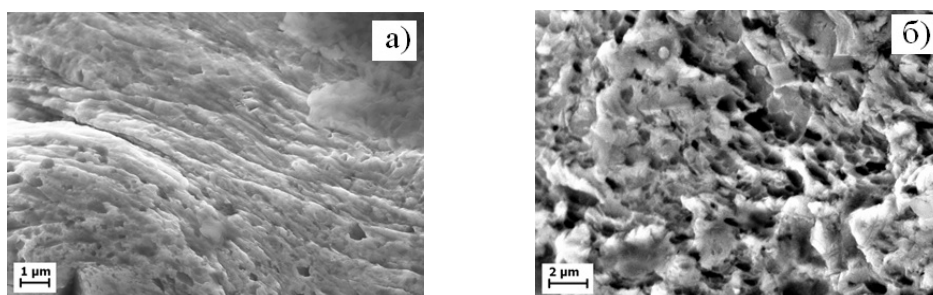


Рисунок 2. Микроструктура области перехода откольной трещины в полосу локализованной деформации: а – в меди; б – в стали.



Сильно деформированный, практически бесструктурный материал, содержащий большое количество микропор, возникает при интенсивности растяжения, близкой к динамической прочности материала, при которой сохраняется сплошность материала.

Размер зародышевых микротрещин и микропор в ПЛД меняется от 200 до 800 нм. Возможно, микропустоты являются результатом объединения вакансий, которые всегда сопровождают импульсные нагрузки. По мере затухания интенсивности в зоне интерференции волн разгрузки ПЛД становится тоньше, и структура претерпевает изменения (рис. 3). Внутренние разрушения, фрагментация является неотъемлемым свойством поведения материала в полосе локализованной деформации.

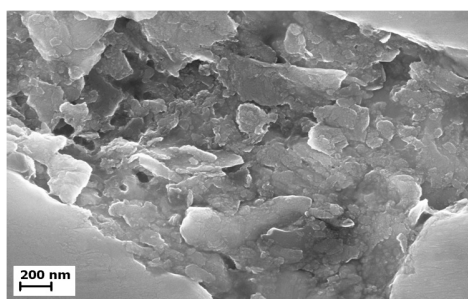


Рисунок 3. Фрагментированная структура полосы локализации в медном образце.

Дробление материала в процессе формирования ПЛД способствует протеканию различных физико-химических процессов внутри самой полосы. В работе изучена микроструктура ПЛД образца из малоуглеродистой стали с перлитоферритной структурой и из алюминиевого дисперсно-упрочненного сплава. Взрывное нагружение образца осуществлялось ударом пластины, разогнанной детонацией аммонита 6ЖВ.

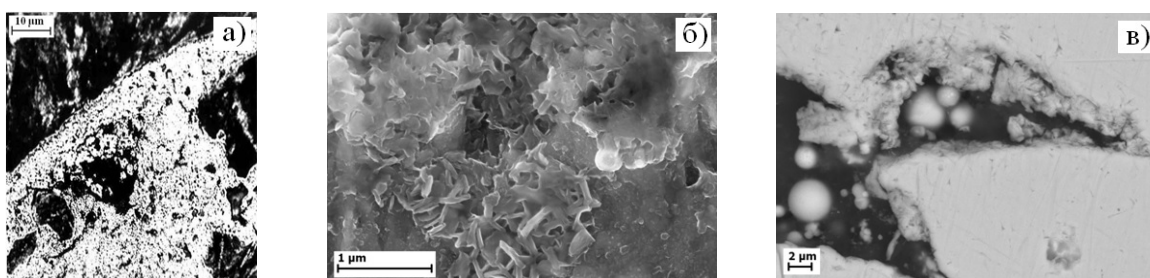


Рисунок 4. Микроструктура полосы локализованной деформации в стальном образце после воздействия ударной волной с амплитудой порядка 7 ГПа.

В белотравленных полосах локализациях (результат травления малоуглеродистой стали) обнаружена мелкозернистая структура пересыщенного углеродом феррита (рис. 4а). Пластинчатый цементит раздроблен, но сохраняет четкие очертания, видно зарождение сферической яркой частицы (в литературе ее часто называют солнечной или сияющей) на границе серой зоны (рис. 4б). Диффузные серые области округлой формы демонстрируют повышенное содержанием углерода в феррите. Концентрация углерода в яркой частице близка к содержанию перлита, что, видимо, связано с частичным растворением цементита [5]. Солнечные частицы имеют сферическую форму в отличие от белотравленных полос, где мелкие равноосные частички имеют тот же состав. В полосах часто обнаруживается метастабильный карбид  $\chi\text{Fe}_3\text{C}_2$  [5]. При амплитуде ударной волны в 11,8 ГПа в ПЛД образуются сферические глобулы цементита (рис. 4в).

Энерго-дисперсионный анализ стального образца на углерод обнаружил вблизи зоны откольной повреждаемости слой, толщиной 20–40 мкм, обедненный углеродом, и очень тонкий слой, непосредственно примыкающий к зоне разрушения, обогащенный углеродом [13], что свидетельствует о массопереносе углерода из прилегающей зоны к области разрушения. Именно соседний матричный материал является дополнительным источником углерода, обеспечивающим повышенное содержание углерода в ПЛД. Изменение фазового состава внутри ПЛД и массоперенос «строительного материала» характеризует явление самозалечивания растущей повреждаемости (динамический эффект Ле Шателье) [14]. Эффект самозалечивания, сопровождающий локализацию деформации, является общим явлением, что подтверждает изучение алюминиевого дисперсно-упрочненного сплава. Легирующие добавки в изученном сплаве, содержат магний, марганец и медь, и характеризуется строчным расположением интерметаллидов, которое сформировалось в процессе технологической прокатки. Расстояние между строчками микрочастиц интерметаллидов менялось от 15 до 40 мкм, а индивидуальный размер частиц составлял 0,5–3 мкм. Исходные частицы интерметаллидов имеют неправильную форму (рис. 5а). Практически все частицы содержат светлое ядро, состоящее из нерастворимых интерметаллидов на основе примеси железа и кремния, Т ( $\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$ ), N ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ),  $\text{Al}_6(\text{Mg},\text{Fe})$ , которое окаймлено светлым ободком, содержащим медь. Фазовый состав интерметаллидов в процессе деформирования при формировании ПЛД претерпевает изменения. Фрагменты легирующей фазы сохраняют ободок, но цвет его становится

светлым, близким к цвету основного сплава, что свидетельствует о потере меди и частичном растворении ободка (рис. 5б).

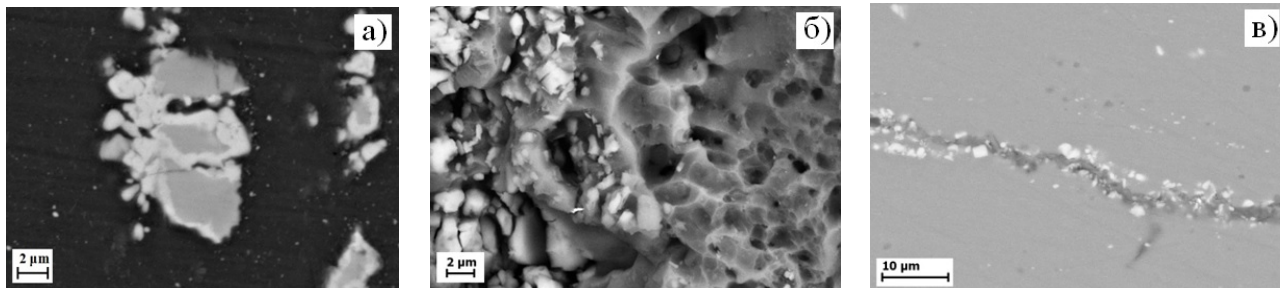


Рисунок 5. Микроструктура полосы локализованной деформации в образце из алюминиевого сплава после ударного нагружения.

Мелкие растворимые интерметаллиды, с двух  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) и трехкомпонентным составом S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ), которые в исходном сплаве имели форму неправильных многоугольников, приобрели округлые очертания. Количество частиц в ПЛД с размером меньше 500 нм заметно возросло по сравнению с невозмущенным материалом, что свидетельствует о частичном растворении интерметаллидов в ПЛД [15]. Сегрегация частиц на полосах откольной повреждаемости является характерной особенностью процесса локализации деформации и свидетельствует о миграции частиц из матричного материала к местам повреждаемости (рис. 5в). Толщина слоя, из которого поступают ультратонкие частички к области растущего разрушения, оцененная по шлифам, составляет 10–20 мкм.

Массоперенос атомов внедрения (С) и дисперсных частиц легирующей фазы к местам откольной повреждаемости, сопровождающий процесс локализации деформации при импульсном нагружении, является общим и ранее в литературе не описанным.

### Литература

- [1] D. Rittel, P. Landau and A. Venkert, Phys. Rev. Letter, 101, (2008), 165501.
- [2] R.L. Woodward, Int. J. of Mechanical Sciences, 20 (9), (1978), 599–607.
- [3] T.A.C. Stock and K.R.L. Thomson, Metallurgical Transactions, 1, (1970), 219–244.
- [4] S.P. Timothy and I.M. Hutchings, Acta metall., 33 (4), (1984), 667–676.
- [5] C.L. Wittman, M.A. Meyers, H.R. Pak, Metall. Transaction A, 21A, (1990), 707–716.
- [6] B. Hwang, S. Lee, Y.C. Kim., N.J. Kim, Mater. Science and Engin.A, 441, (2006), 308–320.

- [7] И.В. Хомская, В.И. Зельдович, Б.В. Литвинов, ФММ, 98 (4), (2004), 88–91.
- [8] В.Ф. Нестеренко М.П. Бондарь, ФГВ, 30 (4), (1994), 99–111.
- [9] М.П. Бондарь, О.Л. Первухина, ФГВ, 36 (2), (2000), 110–121.
- [10] М.П. Бондарь. Физическая мезомеханика, 3 (2000), 75 – 87.
- [11] А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов, ЖТФ, 58 (2), (2013), 302–304.
- [12] А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Е.В. Петров, ЖТФ, 58 (8), (2013), 1152–1158.
- [13] С.Н. Буравова, Е.В. Петров, М.И. Алымов, ДАН, 469 (1), (2016), 34–37.
- [14] С.Н. Буравова, ЖТФ, 87 (10), (2017), 1502–1508.
- [15] С.Н. Буравова, Е.В. Петров, Химическая Физика, 2, (2018), 1–9.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНТАКТНОЙ ГРАНИЦЫ В БИМЕТАЛЛЕ СТАЛЬ+ТИТАН**

О.Л. Первухина\*, Н.И. Мухина

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

\*[opervukhina@mail.ru](mailto:opervukhina@mail.ru)

Сочетание в одном конструкционном материале – биметалле сталь+титан высокой коррозионной стойкости титана в агрессивной среде и высокой прочности, технологичности углеродистой низколегированной стали позволяет создавать экономичные и надежные конструкции для атомного машиностроения, в частности конденсаторов АЭС. Единственным методом производства биметалла сталь+титан в виде крупногабаритных листов и заготовок является сварка взрывом, которая позволяет получить прочное соединение слоёв на поверхностях большой площади. Укрупнение модулей блочного конденсатора потребовало значительного увеличения габаритов биметаллических плит предназначенных для изготовления трубных решеток. Обеспечение стабильного качества крупногабаритных биметаллических заготовок требует постоянного совершенствования технологического процесса сварки взрывом, ужесточения механических характеристик и химического состава материалов исходных заготовок. В работе [1] были изучены условия появления участков пониженной прочности соединения слоёв (менее 150 МПа), которые не фиксируются неразрушающими методами контроля при принятой чувствительности прибора УЗК (настройка по отверстию диаметром 5 мм). Поэтому, была поставлена задача: исследовать структуру и свойства этих участков, влияние на них режима термической обработки, которой биметалл обычно подвергается после сварки взрывом. Эти области сравнивали с участками нормальной прочности соединения слоёв (свыше 300 МПа), вырезанных из различных участков крупногабаритного листа, после термообработки.

Объектом исследования был биметалл марки 09Г2С–ВТ1-0 размером 30(25+5)x1860x3280 мм, полученный сваркой взрывом в среде защитного газа аргона. В этой технологии аргоном заполняется сварочный зазор для исключения взаимодействия

титана с элементами воздуха. После ультразвукового контроля листа и выявления дефектных участков проводили отбор образцов по длине листа (вдоль направления детонации) и дефектных зонах. Дефектной зоной считали область, где при ультразвуковом контроле при изменении настройки чувствительности прибора фиксировались шумы. Образцы обрабатывались в печи по режиму: нагрев до 550°C, выдержка (1 ч, 2 ч, 3 ч, 6 ч, 12 ч), охлаждение на воздухе. На образцах проводили испытания механической прочности (на отрыв плакирующего слоя) и микротвердости. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследовали структуру сварного соединения, определяли состав включений. На границе соединения слоев измеряли усредненную толщину слоя включений как отношение суммарной площади включений к длине измеренного участка.

Анализ результатов испытаний механической прочности на отрыв плакирующего слоя и структурных исследований показал:

1. Прочность соединения в зонах, где УЗК не выявлено дефектов, составляет 302–424 МПа. Стабильная структура наблюдается по всей длине биметаллического листа, структура сварного соединения имеет волнообразный характер с одинаковыми параметрами волны и отдельными литыми включениями в гребнях волн (рис. 1а). Размер площади включений колеблется в относительно узких пределах.
2. В дефектной зоне, где прочность образцов составила меньше 100 МПа, волнообразование нарушается (рис. 1б). Вдоль границы соединения наблюдается прослойка включений толщиной до 200 мкм. В структуре прослойки имеются трещины.

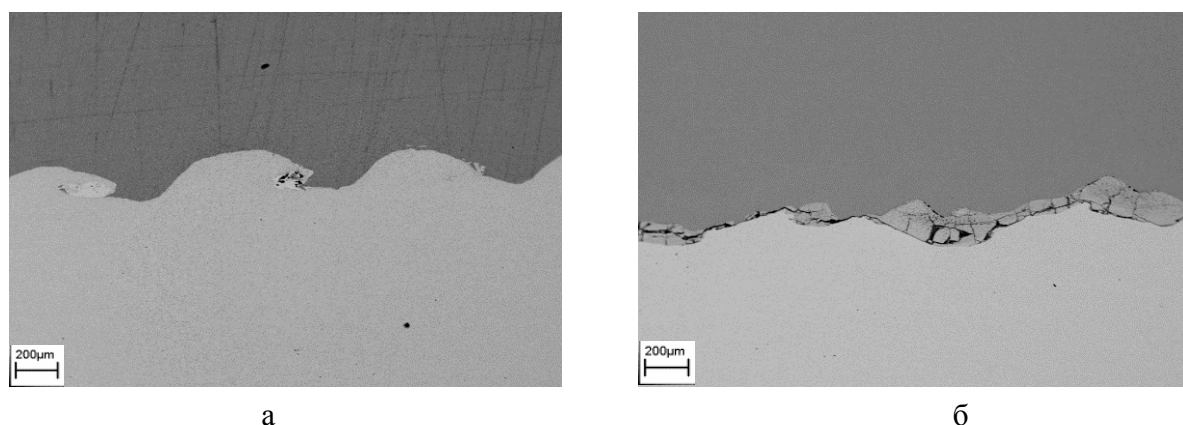


Рисунок 1. Структура контактной границы биметалла сталь+титан на участке с нормальной прочностью соединения слоёв (а) и в дефектной зоне (б).

На основе построения рентгеновских карт распределения элементов и микроанализа включений установлено, что в их составе содержится титан и железо (рис. 2). Их соотношение соответствует интерметаллидам  $TiFe$ ,  $TiFe_2$ ,  $Ti_2Fe$ . В дефектной зоне выявлены соединения смешанного состава с величиной микротвердости до 1620HV. В их состав входят оксиды титана и железа, интерметаллиды и основные элементы соединяемых материалов.

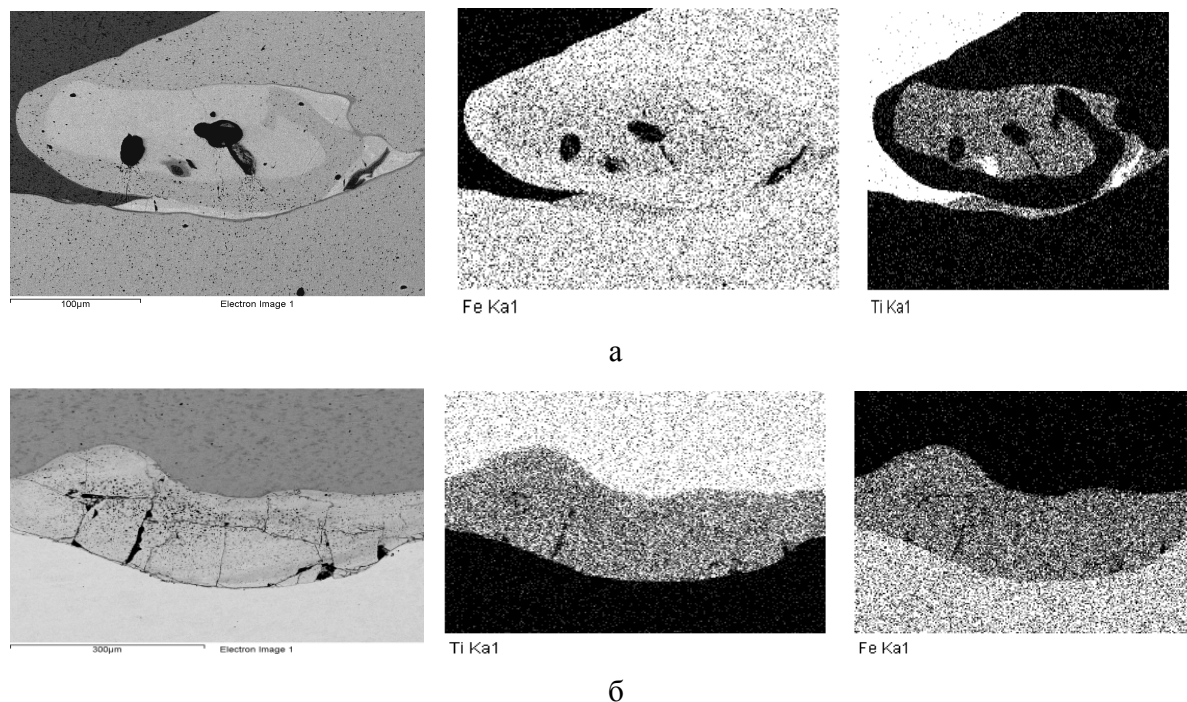


Рисунок 2. Рентгеновская карта распределения элементов на контактной границе биметалла сталь+титан в гребнях волн (а) и дефектной зоне (б).

После термической обработки усредненная толщина включений для всех зон с высоким качеством сварки по длине листа изменяется незначительно. Трещины в локальном включении даже после отжига в течении 12 часов не выходят за его пределы (рис. 3а).

В дефектной зоне, размер усредненной площади включений резко повышается уже после 3 часов отжига за счет развития диффузии на контактной границе. Во всем объеме включений в структуре выявляется пористость, связанная с выходом газов, растворенных в расплавах на контактной границе в условиях высоких температуры и давления в процессе сварки взрывом (рис. 3б). Увеличение выдержки при термообработке приводит к росту

размеров пор. Распространение трещин происходит вдоль контактной границы, вплоть до разрушения и расслоения биметалла.

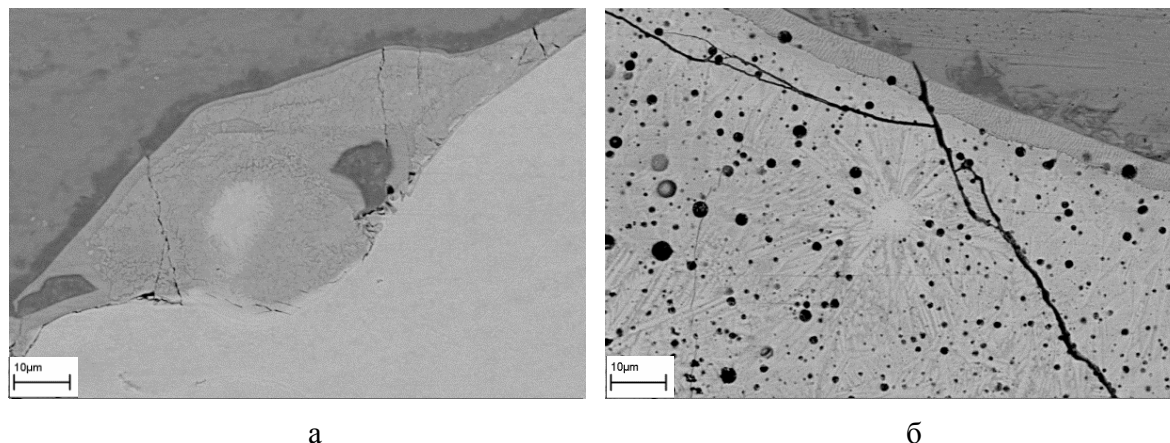


Рисунок 3. Структура включений на контактной границе биметалла сталь+титан после отжига в течении 12 часов на участке с нормальной прочностью соединения слоёв (а) и в дефектной зоне (б).

Скорость роста прослойки в дефектной зоне соответствует данным по кинетике роста интерметаллидных прослоек при сварке пары сталь+титан после сварки взрывом по технологии без использования защитного газа [2]. На основании чего сделан вывод, что появление участков пониженной прочности, в структуре которых наблюдается повышенное содержание включений, обусловлено локальным образованием воздушных карманов в сварочном зазоре. Размеры включений при термообработке при 550°C изменяются с увеличением времени выдержки и зависят от атмосферы, в которой проводилась сварка взрывом (аргон, воздух).

### Литература

- [1] О.Л. Первухина, И.А. Счастливая, А.М. Федоров, Л.Б. Первухин, Т.А. Шишкин. Известия ВолГТУ. Серия «Сварка взрывом и свойства сварных соединений», 208, (2017) 46–54.
- [2] Ю.П. Трыков, Л.М. Гуревич, В.Н. Арисова. Диффузия в слоистых композитах. Волгоград: ВолгГТУ, 2006, 403 с.



## **ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВЫХ НАГРУЗОК НА УРОВЕНЬ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ БИМЕТАЛЛА, ПРОИЗВЕДЕННОГО СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ**

Д.В. Ноняк\*, О.Л. Первухина

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

[\\*nonyak@bk.ru](mailto:nonyak@bk.ru)

Биметаллы, полученные сваркой взрывом, представляют собой прочно соединенные слои, сочетающие различные физико-механические свойства исходных материалов. Из таких материалов, как правило, изготавливаются крупногабаритные изделия, работающие в агрессивных средах. Зона соединения биметалла представляет собой границу раздела, в которой материалы взаимодействуют между собой в процессе нагружения взрывом, термической обработки, дальнейших технологических переделов. В этой зоне возникает сложное напряженно-деформированное состояние, в первую очередь при значительной разнице в коэффициенте линейного расширения составляющих слоев. Это может приводить к отслоению, появлению трещин в основном и плакирующем слое, изменению размеров при деформации листов, например при изготовлении обечаек. В процессе эксплуатации изделий из биметаллов, при их нагреве до рабочих температур и охлаждении, напряженно деформированное состояние также меняется. Это может приводить к структурным изменениям за счет диффузионных процессов и как следствие к изменению свойств и долговечности изделия.

В литературных данных по исследованию напряженно-деформированного состояния биметалла было выявлено наличие высокого уровня остаточных напряжений близких к пределу текучести непосредственно в зоне соединения [1]. Стоит отметить, что измерения остаточных напряжений проводились на отдельных образцах пар металлов с использованием разрушающих методов, что позволяет определить уровень напряжений лишь в определенном месте биметалла. В тоже время при сварке взрывом крупногабаритных листов в его концевой части выявлена область различной интенсивной пластической деформации слоев [2]. Это свидетельствует о том, что уровень напряжений в биметалле различен.

В связи с изложенным, целью работы является исследование влияния ударно-волновых нагрузок на уровень напряженно-деформированного состояния по всей площади биметалла, а не в отдельных его участках.

Исследование проведено неразрушающим методом магнитной памяти металла (МПМ). Данный метод основан на регистрации собственных магнитных полей рассеяния, возникающих в зонах концентрации остаточных напряжений под действием нагрузок в магнитном поле Земли [3]. В методе используется естественная намагниченность и последствие, которое проявляется в виде магнитной памяти металла к фактическим деформациям и структурным изменениям в металле.

Объектами исследования являлись исходные материалы и полученный сваркой взрывом биметалл Ст3сп+09Г2С габаритами 15(10+5)×200×580 мм. Сканирование объектов осуществлялось с помощью измерительной системы регистрации и обработки данных диагностики напряженно-деформированного состояния ИКН-4М-16 со сканирующим устройством Тип 1. Обработка полученных магнитограмм осуществлялась в программном обеспечении MMMS 3.0.

Исследования производились по следующей методике. Перед взрывными работами производилась 100% сканирование исходных материалов МПМ с дельнейшим получением магнитограмм. На рисунках 1 и 2 приведены графики распределения значения градиента поля ( $dH/dx$ ) для одного из направлений сканирования исходных материалов.

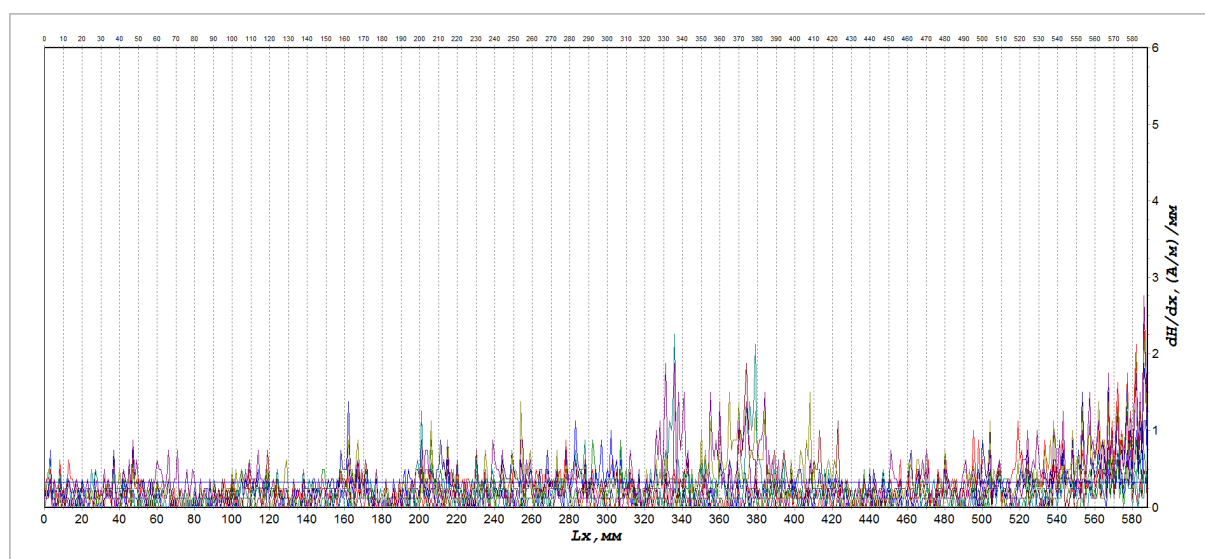


Рисунок 1. Результат контроля основного слой 09Г2С.

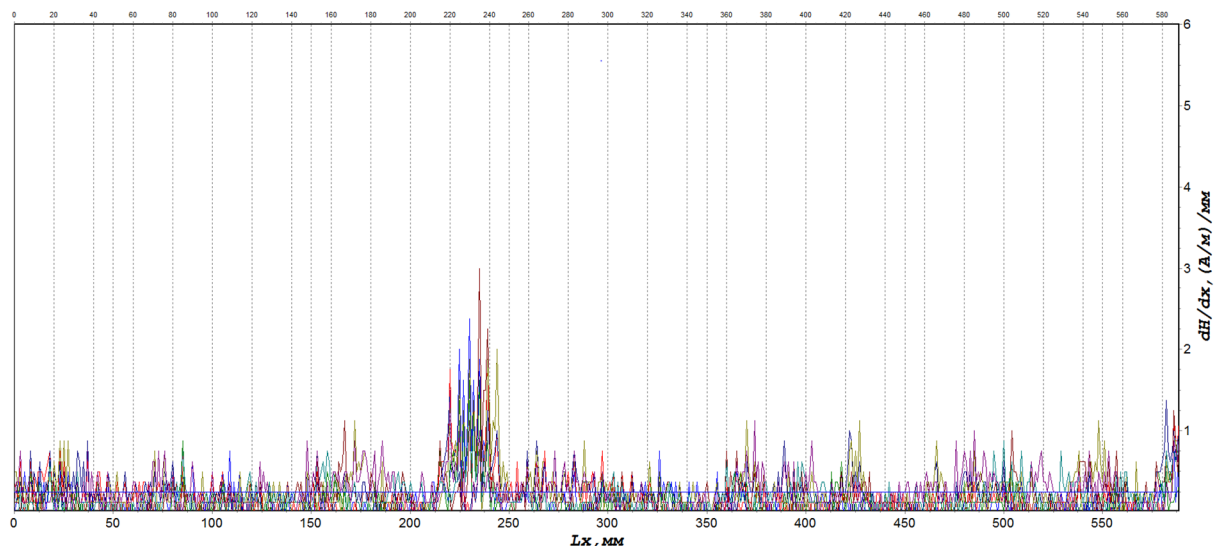


Рисунок 2. Результат контроля плакирующего слоя СтЗсп.

Из представленных графиков зависимости видно, что в исходных материалах наблюдаются зоны с резким изменением значений градиента поля ( $dH/dx$ ). Эти зоны соответствуют ЗКН в исходных материалах, которые расположены на расстоянии 340–380 мм от начала сканирования в основном металле и 330 мм в плакирующем слое.

После ударно-волновых нагрузок исходных материалов производилась уже стопроцентное сканирование полученного биметалла сваркой взрывом со стороны основного слоя. На рисунке 3 приведен график распределения значения градиента поля ( $dH/dx$ ) по длине для одного из направлений сканирования биметалла.

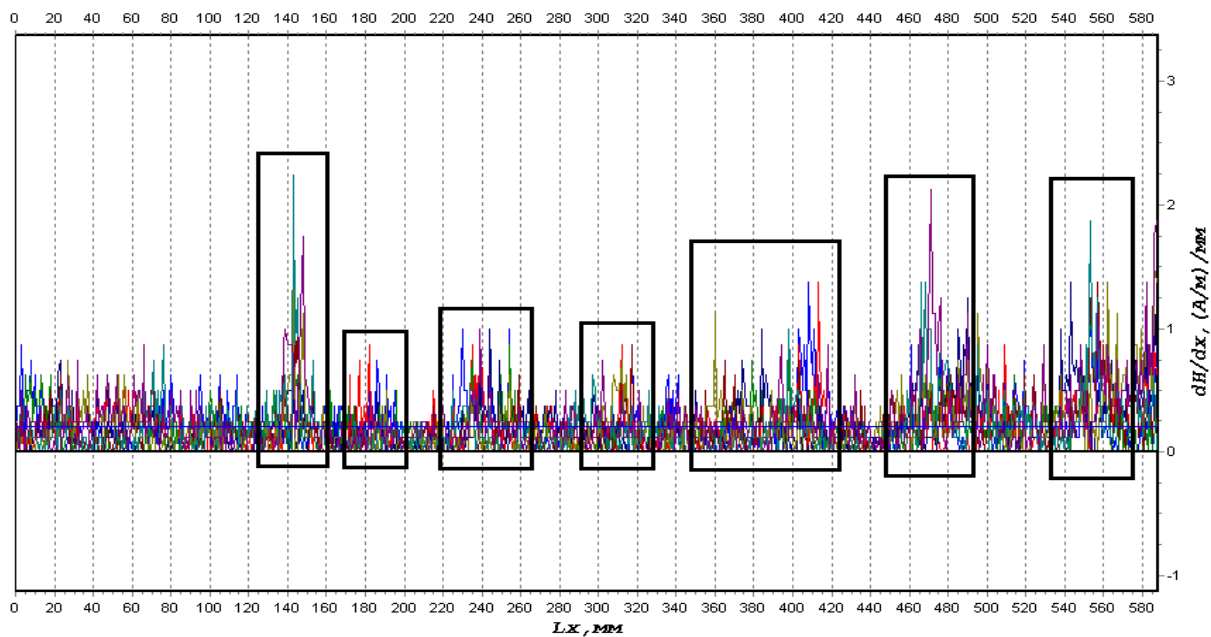


Рисунок 3. Результат контроля биметалла.

По результатам сканирования МПМ биметалла видно, что после ударно-волновых нагрузок участков с резким изменением градиента поля ( $dH/dx$ ) становится больше. Это свидетельствует о том, что количество зон концентрации напряжений от которых могут возникнуть дефекты, возрастает.

Увеличение зон с резким изменением градиента поля ( $dH/dx$ ) по длине предположительно связано с тем, что после сварки взрывом в биметалле имеют место высокие растягивающие напряжения в основном металле, а в плакирующем слое возникают неоднородные по сечению сжимающие напряжения [4]. Из этого можно сделать вывод о том, что при образовании соединения происходит неравномерная пластическая деформация слоев, а это в свою очередь является причиной увеличения зон концентрации напряжений в биметалле.

### **Литература**

- [1] Л.Б. Первухин, В.А. Мальцев, Ю.А. Конон, Б.Д. Цемахович, А.Д. Чудновский, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 11, (1975) 28–32.
- [2] И.В. Денисов и др., *Изв. ВолгГТУ. Сварка взрывом и свойства сварных соединений*, 41, (2008), 39–45.
- [3] А.А. Дубов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 9, (1997)
- [4] Ю.А. Конон, Л.Б. Первухин, А.Д. Чудновский. *Сварка взрывом*, Москва, Машиностроение, 1987, 216 с.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИКРО И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО HfB<sub>2</sub>

Д.Ю. Ковалев<sup>1</sup>, С.П. Шилкин<sup>2</sup>, С.В. Коновалихин<sup>1</sup>, Г.В. Калинин<sup>2</sup>, И.И. Коробов<sup>2</sup>, С.Е. Кравченко<sup>2</sup>, Н.Ю. Хоменко<sup>1</sup>, Р.А. Андриевский<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\* [kovalev@ism.ac.ru](mailto:kovalev@ism.ac.ru)

Диборид гафния HfB<sub>2</sub> является высокотемпературным керамическим материалом, обладающим уникальным комплексом свойств [1–2]. Благодаря высокой температуре плавления, коррозионной стойкости и твердости он является перспективным конструкционным материалом для тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов [3, 4]. В современном материаловедении прослеживается тенденция создания материалов с наноразмерными структурными составляющими. Переход в наноструктурное состояние приводит к значительному повышению механических свойств и других характеристик, приводя к расширению области применения материала. Обзор работ по синтезу, свойствам и стабильности наноструктурных TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>, проведенный в [5], показал ограниченность сведений о теплофизических свойствах этих объектов. Важным с эксплуатационной точки зрения свойством диборидов является величина коэффициента теплового расширения (КТР), его анизотропия и температурная зависимость. Сведения о величинах КТР диборидов титана, циркония и гафния исчерпываются данными для крупнокристаллических объектов [6–8]. Вместе с тем, известно, что материалы в нанокристаллическом состоянии обладают бóльшими значениями КТР по сравнению с крупнокристаллическими аналогами.

Цель настоящей работы – исследование методом высокотемпературной рентгеновской дифракции нанокристаллического диборида гафния и определение температурной зависимости коэффициента термического расширения.

Объектами исследования являлись наноразмерный и микрокристаллический порошки HfB<sub>2</sub>. Нанодисперсный порошок HfB<sub>2</sub> был получен при взаимодействии HfCl<sub>4</sub> с NaBH<sub>4</sub> при мольном соотношении 1:10 в течение 15 часов при температуре 1000 К в

реакторе – автоклаве [9]. По результатам химического и энергодисперсионного анализов диборид гафния имеет состав  $\text{HfB}_{2.02}$ . Удельная поверхность полученного порошка  $\text{HfB}_2$  составила  $S_{\text{уд}} = 30.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве микрокристаллического порошка  $\text{HfB}_2$  использовали товарный продукт квалификации «Ч» с удельной поверхностью  $S_{\text{уд}} = 0.35 \text{ м}^2/\text{г}$ . Температурные рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA на  $\text{Cu K}_\alpha$  излучении в геометрии Брегга-Брентано на отражение. Использовалась высокотемпературная камера НТК2000 «Anton Paar» к дифрактометру. Порошок  $\text{HfB}_2$  ровным слоем наносили на поверхность вольфрамовой пластины – нагревателя. Регистрация рентгенограмм проводилась в диапазоне температур 300–1500 К в вакууме, остаточное давление в камере составляло  $8 \cdot 10^{-3}$  Па. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 минут, далее проводили регистрацию рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$ , шагом съёмки  $0.02^\circ$  и временем набора 1 секунда в точке. Для расчёта метрики ячейки в высокотемпературных съёмках использовались три отражения  $\text{HfB}_2$ : 001, 100, 101. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методом Ритвельда. Уточнялись параметры решетки и тепловые параметры атомов. Расчёт КТР проводился в программе TEV 1.01, позволяющей рассчитывать тензор термического расширения по дифракционным данным.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы исходных порошков нано- и микрокристаллического  $\text{HfB}_2$ . Диборид гафния кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $P6/mmm$ . Параметры решетки синтезированного диборида гафния соответствуют данным базы файлов порошковой дифракции PDF-2 (табл. 1). Оценка размеров областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера показала, что их величина составляет 15 нм. Анализ высокотемпературных дифракционных данных показал, что нанокристаллический  $\text{HfB}_2$  начинает интенсивно взаимодействовать с остаточным кислородом воздуха при температуре более 1270 К с формированием фазы  $\text{HfO}_2$ . Остаточного давления  $5\text{--}8 \cdot 10^{-3}$  Па оказывается достаточно для его окисления. При нагреве до 1500 К наблюдается практически полное окисление нанокристаллического  $\text{HfB}_2$  за время регистрации рентгенограммы. Типичная последовательность рентгенограмм при изотермическом отжиге нанокристаллического  $\text{HfB}_2$  при температуре 1270 К представлена на рисунке 2.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки HfB<sub>2</sub>

|                          | Нанокристаллический<br>HfB <sub>2</sub> | Микрокристаллический<br>HfB <sub>2</sub> | PDF2 card     |               |
|--------------------------|---|--|---------------|---------------|
|                          |   |  | № 000-75-1049 | № 000-38-1398 |
| Параметр<br><i>a</i> , А | 3.141                                   | 3.1396                                   | 3.1400        | 3.14245       |
| Параметр<br><i>c</i> , А | 3.467                                   | 3.4714                                   | 3.4700        | 3.47602       |

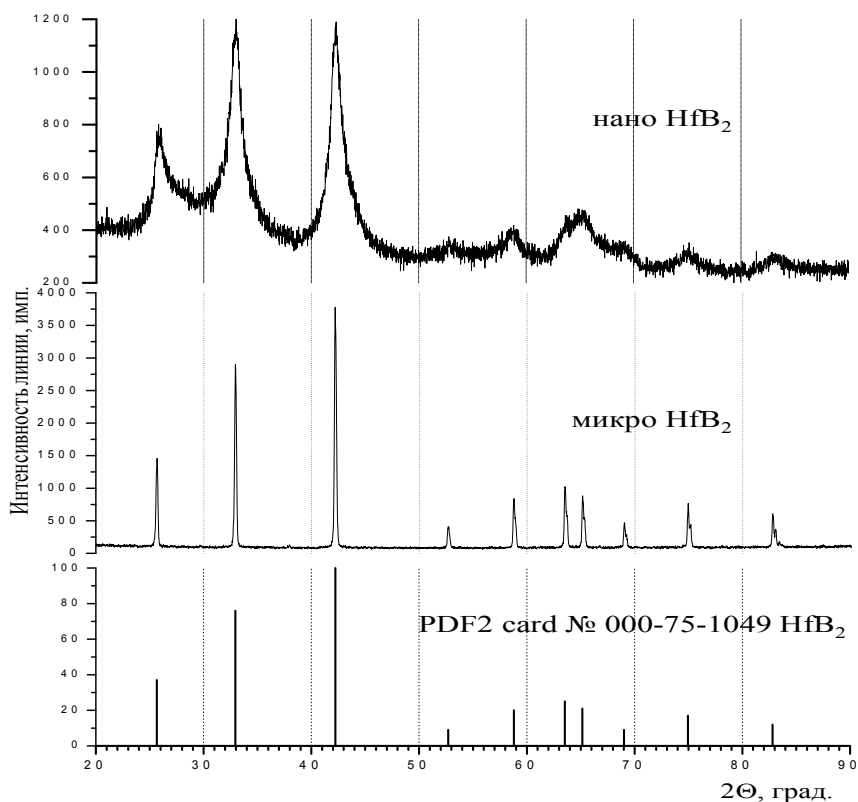


Рисунок 1. Рентгенограммы nano - и микрокристаллического HfB<sub>2</sub> при t = 298 К.

Микрокристаллический диборид гафния также взаимодействует с остаточным кислородом при температуре выше 1273К, однако из-за меньшей удельной поверхности, скорость его окисления заметно ниже, чем у нанокристаллического HfB<sub>2</sub>.

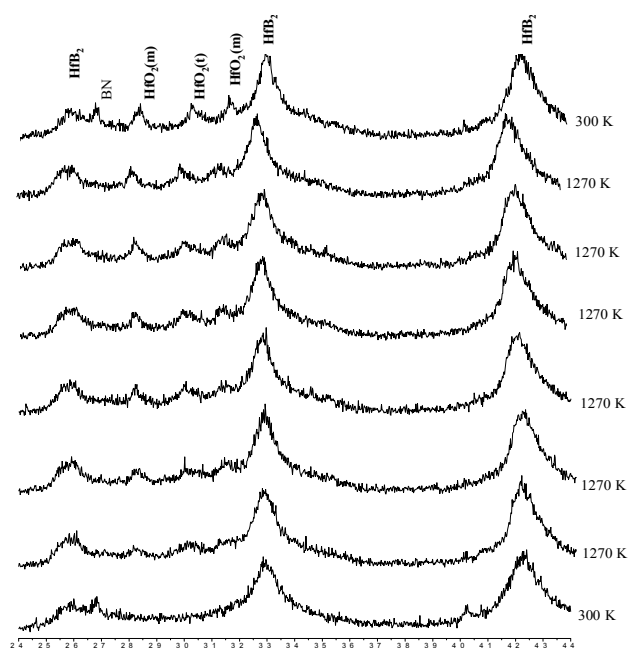


Рисунок 2. Последовательность рентгенограмм при изотермическом отжиге нанокристаллического  $\text{HfB}_2$  до 1273 К

Температурные зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  нано- и микрокристаллического  $\text{HfB}_2$  представлены на рисунке 3. Экспериментальные результаты показывают, что параметры ячейки увеличиваются с ростом температуры нелинейно, т.е. КТР зависит от температуры.

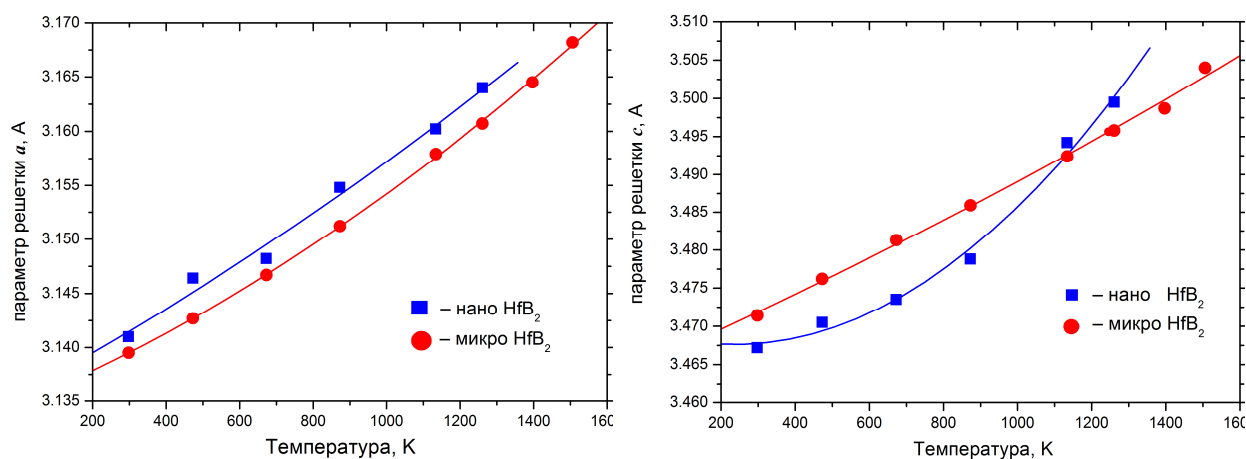


Рисунок 3. Температурная зависимость параметров решетки  $a$  и  $c$  нано - и микрокристаллического  $\text{HfB}_2$ .



Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки полиномом второй степени даёт следующие выражения для микрокристаллического HfB<sub>2</sub>:

$$a(T)=3.1348+1.4236\cdot 10^{-5} T+5.1579\cdot 10^{-9}T^2$$

$$c(T)=3.4677+1.7927\cdot 10^{-5} T+4.6791\cdot 10^{-9}T^2 ,$$

где  $a$  и  $c$  параметры решетки в ангстремах, а  $T$  – температура в градусах Кельвина.

При использовании линейной аппроксимации, т.е. предполагая отсутствие температурной зависимости КТР в исследуемом диапазоне температур, значения КТР составили  $\alpha_a= 7.37\cdot 10^{-6}$  и  $\alpha_c= 7.48\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для осей  $a$  и  $c$  соответственно (табл. 2). Среднее значение КТР, рассчитываемое для кристаллов гексагональной сингонии по формуле  $\alpha_{ave} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$ , составило  $\alpha_{ave}= 7.41\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Таблица 2. КТР ( $\alpha\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) HfB<sub>2</sub>.

|                                       | $\alpha_a$ | $\alpha_c$ | $\alpha_{ave}$ | Интервал температур |
|---------------------------------------|------------|------------|----------------|---------------------|
| Нанокристаллический HfB <sub>2</sub>  | 7.40       | 9.88       | 8.23           | 300–1100 К          |
| Микрокристаллический HfB <sub>2</sub> | 7.37       | 7.48       | 7.41           | 300–1500 К          |
| HfB <sub>2</sub> [8]                  | -          | -          | 7.49           | 300–1770 К          |

Значение КТР микрокристаллического HfB<sub>2</sub> соответствует данным [8], где на основе дилатометрических измерений в диапазоне температур 300–1770 К, КТР составил  $\alpha=7.49\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Полученные результаты свидетельствуют о наличии анизотропии термического расширения HfB<sub>2</sub>: вдоль оси  $c$  КТР выше, чем для вдоль оси  $a$ .

Для нанокристаллического HfB<sub>2</sub> аппроксимация температурной зависимости параметров решетки полиномом второй степени даёт следующие выражения:

$$a(T)=3.1357+1.8465\cdot 10^{-5} T+3.0384\cdot 10^{-9}T^2$$

$$c(T)=3.4694-1.4672\cdot 10^{-5} T+3.1037\cdot 10^{-8}T^2$$

При использовании линейной аппроксимации в исследуемом диапазоне температур, значения КТР составили  $\alpha_a= 7.40\cdot 10^{-6}$  и  $\alpha_c= 9.88\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для осей  $a$  и  $c$  соответственно, а средний КТР  $\alpha_{ave}= 8.23\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (табл. 2). Таким образом, HfB<sub>2</sub> в нанокристаллическом состоянии обладает бóльшим КТР по сравнению с микрокристаллическим аналогом.

Подобный характер изменения КТР у  $\text{HfB}_2$  типичен для нанокристаллического состояния и связан с повышением поверхностной энергии материала при увеличении дисперсности.

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования нано и микрокристаллического диборида гафния в температурном интервале 300–1500К. Установлено, что метрика ячейки увеличивается с ростом температуры нелинейно. Впервые определены коэффициенты теплового расширения  $\text{HfB}_2$  в направлении кристаллографических осей  $a$  и  $c$ . Показано, что  $\text{HfB}_2$  в нанокристаллическом состоянии обладает бóльшим КТР по сравнению с микрокристаллическим аналогом. Обнаружена существенная анизотропия КТР вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  для наноразмерного  $\text{HfB}_2$ , что указывает на преимущественный рост ангармонизма атомных колебаний в нанокристаллах в направлении оси  $c$ .

### Литература

- [1] E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, and N.T. Kuznetsov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 58 (14), (2013) 1669–1693.
- [2] K. Upadhyay, J.M. Yang, W.P. Hoffman, Am. Ceram. Soc. Bull., 76, (1997) 51–56.
- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy and J.A. Zaykoski, J. Mater. Sci., 39 (19), (2004) 5887–5904.
- [4] F. Monteverde, A. Bellos, L. Scatteia, Mater. Sci. Eng. A, 485, (2008) 415–421.
- [5] S. Carenco, D. Portehault, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez, Chem. Rev., 113 (10), (2013) 7981–8065.
- [6] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск, Metallurgia, 1989, 368 с.
- [7] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. Высокотемпературные бориды. Москва, Metallurgia, 1991, 368 с.
- [8] R. Loehman, E. Corral, H.-P. Dumm, P. Kotula, R. Tandon. Ultra-high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications. Sandia Report, SAND2006-2925, Albuquerque, NM; 2006.
- [9] С.Е. Кравченко, А.Г. Бурлакова, Ю.М. Шульга, И.И. Коробов, И.А. Домашнев, Н.Н. Дремова, Г.В. Калинин, С.П. Шилкин, Р.А. Андриевский, Журнал общей химии, 85 (5), (2015) 720–725.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ И ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, М. Икорников, В.Н. Санин, Ю.С. Вдовин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[\\*ade@ism.ac.ru](mailto:*ade@ism.ac.ru)

Легированные композиционные материалы (ЛКМ) на основе тугоплавких интерметаллидов и силицидов металлов являются перспективными материалами для создания газотурбинных двигателей и газотурбинных установок нового поколения [1]. Наиболее часто для их получения используют методы классической и порошковой металлургии. Перспективу промышленного освоения ЛКМ на основе алюминидов титана и никеля имеют методы СВС-металлургии [2]. В настоящей работе проведено исследование закономерностей химического превращения в волне горения термитных смесей на основе диоксида титана и динамика формирования ЛКМ на основе алюминидов титана. В предшествующих работах для получения ЛКМ на основе алюминидов титана использовали смеси титана и алюминия с высокоэкзотермическими добавками [3].

**Методики проведения экспериментов.** Эксперименты проводили на центробежной установке при перегрузках до 250g. В экспериментах использовали смеси оксидов титана, ниобия, хрома, кальция с алюминием и кальцием. Смеси сжигали в графитовых формах с защитным слоем из MgO и формах из меди. Масса исходной смеси в экспериментах составляла 100–115 г. Технологические характеристики рассчитывали по формулам:  $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1]100\%$  – относительная потеря массы при горении,  $\eta_2 = (m/m_p)100\%$  – полнота выхода целевых элементов в слиток, где  $h$  – высота слоя исходной смеси,  $t_r$  – время горения слоя,  $m_1$  и  $m_2$  – массы исходной смеси и продуктов горения,  $m$  и  $m_p$  – экспериментальная и расчетная массы слитка.

**Исследование возможности получения литого ЛКМ-Ti/Al/Nb/Cr при замене в исходной смеси Ti на TiO<sub>2</sub>.** В данной серии экспериментов смеси сжигали в

графитовой форме с защитным слоем из MgO на центробежной установке при перегрузке 250g. Масса исходной смеси в экспериментах составляла 100–115 г. Исследование показало, что при замене Ti на TiO<sub>2</sub> в исходной смеси, включающей 60 масс.% базового состава (Ti/Al/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 40 масс. % энергетической добавки (CaO<sub>2</sub>/Al), смесь сохраняет способность к горению. Продукты горения формируются в виде двухфазного расплава, в котором под действием перегрузки происходит расслоение металлического и оксидного продуктов.

Сопоставление химического и фазового составов ЛКМ на основе TiAl, полученных с использованием Ti и TiO<sub>2</sub>, приведено в таблице 1.

Таблица 1. Влияние замены Ti на TiO<sub>2</sub> в базовом составе на химический состав МП.  
Форма графитовая

| Состав смеси  | Содержание целевых элементов в сплаве, масс. % |      |     |     |
|---|--|------|-----|-----|
|   | Ti   | Al   | Nb  | Cr  |
| Ti/Al/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 65,0   | 27,3 | 4,3 | 3,4 |
| TiO <sub>2</sub> /Al/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 52,0   | 29,1 | 5,0 | 3,5 |

Из результатов анализа следует, что при замене Ti на TiO<sub>2</sub> в ЛКМ существенно понижается содержание Ti. По данным рентгенофазового анализа в шлаковой фазе содержится много невосстановленного оксида титана (рис. 1).

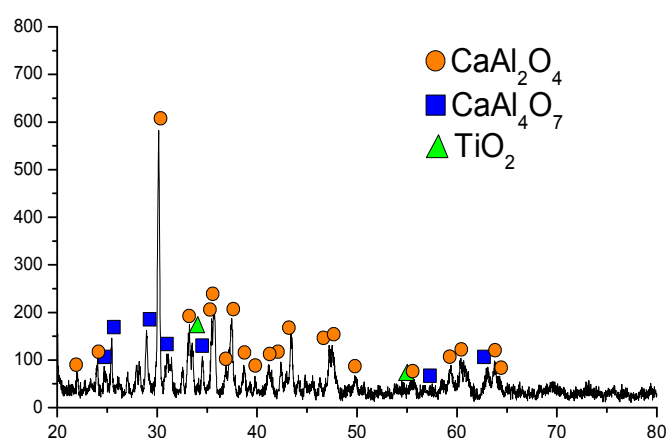


Рисунок 1. Рентгенограмма оксидного продукта.

С целью разработки подходов по увеличению полноты восстановления оксида титана в волне горения в последующих разделах работы был проведен термодинамический анализ и экспериментальные исследования.

**Термодинамический анализ химических превращений в исходных смесях на основе оксида титана.** По программе ТЕРМО были проведены термодинамические расчеты конечных продуктов и температуры горения для смесей  $TiO_2/Al$  и  $TiO_2/Ca/Al$ , из которых формируются алюминид титана,  $TiAl$ . Расчетная адиабатическая температура горения ( $T_r$ ) и равновесный состав продуктов горения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние соотношения  $TiO_2$ , Ca и Al в исходных смесях на состав конечных продуктов и температуру горения.

| v, моль |    |     | Состав продуктов горения, масс. %                     | $T_r$ , К |
|---------|----|-----|---|-----------|
| $TiO_2$ | Ca | Al  |   |           |
| 1       | –  | 7/3 | $TiAl-30,3$ ; $Al-27,5$ ; $TiO-16,5$ ; $Al_2O_3-25,7$ | 1700      |
| 1       | 2  | 1   | $Ti-25,6$ ; $Al-14,4$ ; $CaO-60,0$                    | 2030      |

Из анализа результатов расчета следует, что

- продукты горения смеси  $TiO_2$  и Al содержат большое количество монооксида титана и избыток алюминия;
- при замене Al на Ca достигается полное восстановление  $TiO_2$  и металлическая фаза содержит расчетное количество Ti и Al;
- температура горения смеси  $TiO_2/Ca/Al$  недостаточно высока для получения ЛКМ, что требует введение энергетического состава ( $CaO_2/Al$ ) в исходную смесь для получения литого КМ.

**Влияние соотношения Ca и Al ( $\alpha_{Ca}$ ) в исходной смеси на технологические характеристики, интегральный химический и фазовый состав ЖС.** Наблюдения процесса горения и визуальный анализ продуктов горения показали, что во всем интервале соотношений Al и Ca в базовом составе исходные смеси сохраняют способность к горению, продукты горения разделяются на 2 слоя и после кристаллизации имеют литой вид.

Влияние соотношения Ca и Al в исходных составах на интегральный химический состав МП приведен в таблице 3.

Таблица 3. Влияние соотношения Ca и Al на содержание целевых элементов в сплаве Ti–Al–Nb–Cr. Исходная смесь 1, энергетическая добавка – CaO<sub>2</sub>/Al. Результаты получены методами СЭМ. Форма графитовая

| $\alpha_{Ca}$ , % | Содержание целевых элементов в сплаве, масс. % |      |     |     |
|-------------------|--|------|-----|-----|
|                   | Ti   | Al   | Nb  | Cr  |
| 0                 | 52,0   | 29,1 | 5,0 | 3,5 |
| 5,2               | 65,6   | 25,7 | 6,0 | 4,7 |
| 39,2              | 64,0   | 25,5 | 6,1 | 4,4 |
| 51,4              | 63,4   | 27,7 | 5,1 | 3,8 |
| 61,9              | 67,7   | 26,7 | 6,5 | 4,1 |

Из таблицы следует, что с увеличением в базовом составе содержания кальция ( $\alpha_{Ca}$ ) от 0 до 5,2% содержание Ti в ЛКМ возрастает. При дальнейшем увеличении ( $\alpha_{Ca}$ ) содержание целевых элементов в МП мало изменяется.

Таким образом, замена части Al на Ca позволяет повысить степень восстановления оксида титана до 100%, получить содержание целевых элементов в сплаве близкое к расчетному значению.

**Закалка жидкофазных продуктов горения.** Для исследования процессов, протекающих после прохождения фронта горения, были изготовлены формы из мало теплопроводного алунда и высоко теплопроводной меди. Масса исходной смеси во всех экспериментах составляла 115 г. В экспериментах определяли выход целевого продукта в слиток, химический и фазовый составы металлического и оксидного слоев. Результаты экспериментов приведены в таблице 4 и 5, а также на рисунке 2.

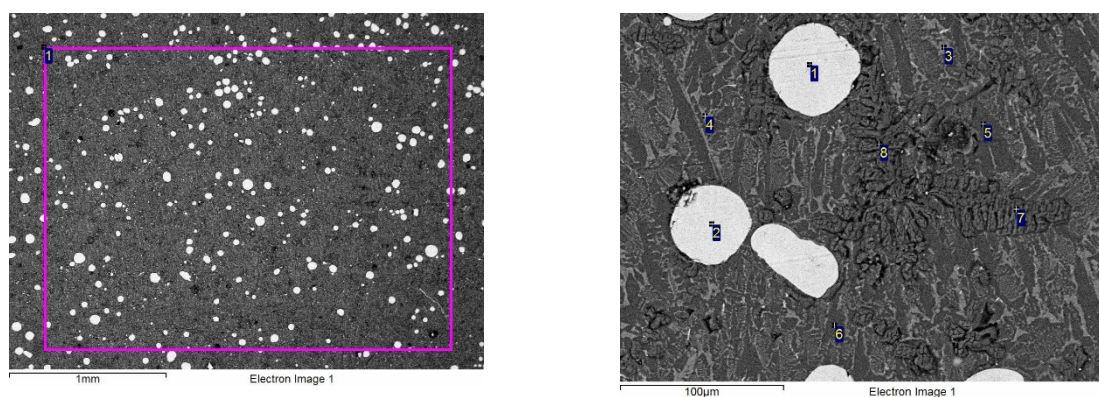


Рисунок 2. Микроструктура шлакового слоя из опыта в медной форме.

Из результатов видно, что выход ЛКМ в слиток в алундовой форме равен 70%. При синтезе в медной форме выход ЛКМ существенно ниже и не превышает 40%. Содержание базовых элементов в слитке в обоих случаях мало отличается (таблица 4).

Таблица 5. Химический состав оксидной и металлической фаз

| № | Ti   | Al   | Nb  | Cr  | Ca   | O    |
|---|------|------|-----|-----|------|------|
| 1 | 63,8 | 26,0 | 5,7 | 4,5 | –    | –    |
| 2 | 64,6 | 25,7 | 5,0 | 4,7 | –    | –    |
| 3 | –    | 30,5 | –   | –   | 31,1 | 38,4 |
| 4 | –    | 0,5  | –   | –   | 56,4 | 43,1 |
| 5 | –    | 25,6 | –   | –   | 34,3 | 40,1 |
| 6 | –    | 25,1 | –   | –   | 34,1 | 40,8 |
| 7 | –    | 0,4  | –   | –   | 54,1 | 45,5 |
| 8 | –    | 0,3  | –   | –   | 49,9 | 49,8 |

На рисунке 2 представлена микроструктура шлакового слоя из опыта в медной форме. Видно, что шлаковый слой насыщен частицами металлической фазы. Очевидно, что причиной малого выхода сплава в слиток, является быстрое охлаждение расплава в медной форме и, вследствие этого, неполная гравитационная сепарация. Химический состав металлических частиц одинаков и близок к составу металлического слоя. Размер металлических капель в оксидной фазе не превышает 100 мкм. По-видимому, более крупные капли успевают перемещаться в слиток к моменту кристаллизации шлаковой фазы.

### Литература

- [1] J.C. Zhao, J.H. Westbrook. MRS Bulletin, 28, (2003) 622–627.
- [2] V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, V.A. Gorshkov, and M.I. Alymov, KEM, 746, (2017) 219–232.
- [3] V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, Zh.A. Sentyurina, Yu.S. Pogochev, and E.A. Levashov, Int. J. SHS, 24, (2015) 176–180.

## СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНО-ХРОМОВЫХ КАРБИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ

П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, О.М. Милосердова.

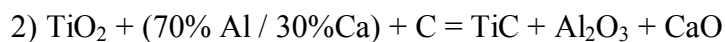
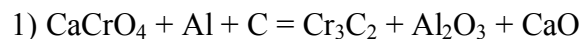
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[yu\\_group@ism.ac.ru](mailto:yu_group@ism.ac.ru)

Ключевой проблемой для современной техники является создание новых материалов с высоким уровнем свойств и технологий их изготовления. Для увеличения ресурса машин и механизмов необходимо использовать тугоплавкие, высокотвердые и износостойкие материалы, такие как карбиды хрома, титана, а также композиционные материалы на их основе. Как правило, карбидную керамику изготавливают методами порошковой металлургии в высокотемпературных установках. Порошковая керамика служит исходным материалом для изготовления деталей машин и механизмов. Наиболее эффективным способом повышения ресурса деталей является нанесение защитных покрытий различными методами: плазменное, детонационное, магнетронное напыление, газопламенная, индукционная, электродуговая, электроискровая, лазерная наплавка, диффузионное насыщение и др. Тугоплавкие соединения хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и обладают полезными для решения технических задач свойствами: высокие твердость, прочность, износо-, жаро-, коррозионная стойкость [1] и широко используются в практике для создания защитных покрытий [2, 3]. В системе Ti–Cr–C, существует большое количество фаз, из которых наиболее важными для практического использования являются TiC и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Наибольший интерес для исследований представляет их сочетание в различных соотношениях. Растворимость  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в TiC при 1700 °C составляет 30%. Микротвердость карбида титана (3000 кг/мм<sup>2</sup>) увеличивается при содержании хром карбида 30% до 4000 кг/мм<sup>2</sup> [4–6].

Для получения карбида хрома методом СВС ранее использовались смеси на основе оксидов хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$ ). От  $\text{CrO}_3$  было решено отказаться вследствие его токсичности [7] и термической нестабильности. Ранее была показана возможность использования хроматов кальция  $\text{CaCrO}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  для получения методом СВС-металлургии карбидов и боридов хрома [8]. Для получения титано-хромового карбида в смесь вводится TiC или  $\text{TiO}_2$ . В данном исследовании будет использоваться оксид



титана. Известно, что оксид титана не восстанавливается полностью при использовании алюминия в качестве восстановителя. Для увеличения полноты восстановления часть алюминия заменили кальцием. Для исследований были выбраны 2 системы:



Термодинамический расчет проводили варьируя ( $\alpha$ ),  $\alpha = (M_2 / (M_1 + M_2)) \times 100\%$ , где  $M_1$  масса смеси (1),  $M_2$  масса смеси (2). Результаты расчета приведены на рис. 1.

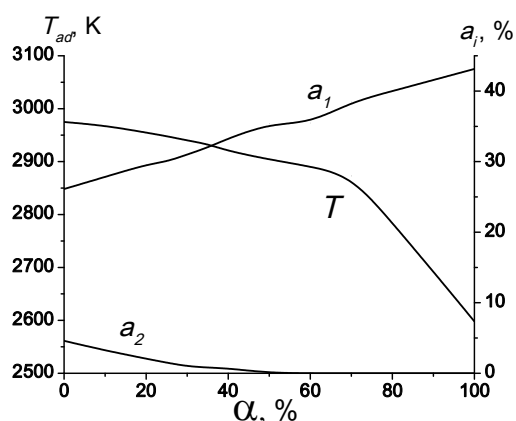


Рисунок 1. Влияние  $\alpha$  на расчётную адиабатическую температуру ( $T_{ad}$ ), массовые доли металлических ( $a_1$ ) и газообразных ( $a_2$ ) продуктов химической реакции.

Из рисунка видно, что увеличение доли смеси (2) сначала приводит к плавному снижению температуры горения до  $\alpha = 70\%$ , а затем к резкому падению до 2600 К при  $\alpha = 100\%$ . Выход газообразных продуктов горения незначителен и снижаются до 0 при  $\alpha = 50\%$ . Выход целевого продукта увеличивается с ростом  $\alpha$ .

Эксперименты, проведенные при  $\alpha = 30\%$  (расчетное соотношение карбидов в конечном продукте 60%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ /40% $\text{TiC}$ ), показывают, что смесь горит, но фазового разделения не происходит. Для интенсификации процесса горения в смесь добавлялась высокоэкзотермическая добавка  $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , что привело к получению литого продукта. Рентгенографический анализ, показал, что продукт состоит преимущественно из фазы  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{C}$  (рис. 2).

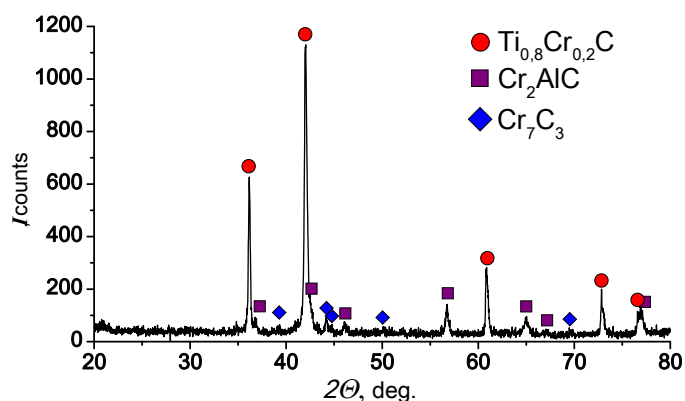


Рисунок 2. Рентгенограмма продукта, полученного при  $\alpha = 30\%$ .

Хроматы кальция  $\text{CaCrO}_4$  и  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  могут использоваться для получения карбидов в системе Ti–Cr–C. Для смесей на основе  $\text{CaCrO}_4$  необходимо использование высокоэкзотермической добавки  $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ , в смесях на основе  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  – энергетика смеси достаточно для получения продукта в литом виде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00804.

### Литература

- [1] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 2, (2007) 59 – 63.
- [2] J.M. Guilemagy, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti. Corrosion science, 48, (2006), 2998–3013..
- [3] В.Н. Коржик, А.Л. Борисова, В.В. Попов, М.В. Коломыцев, А.А. Чайка, В.И. Ткачук, Н.В. Вигилянская. Автоматическая сварка, 12, (2014)
- [4] Р. Киффер и Ф. Бенезовский. Твердые материалы. Перев. с нем. Изд-во «Металлургия», 1968, 384 с.
- [5] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. № 3, (2007) 67–70.
- [6] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. № 4, (2007) 20–24.
- [7] K. Salnikow and A. Zhitkovich, Chem. Res. Toxicol., 21, (2008) 28–44.
- [8] П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, О.М. Милосердова. Международная конференция «СВС-50», 20–21 ноября 2017 г., г. Черногловка, сборник материалов, стр. 151.

## ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr(80)-CuO(20))-(ZrO<sub>2</sub>-LiF-CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>)-(Zr(15)-CuO(85))

В.Ю. Баринов<sup>1\*</sup>, С.Г. Вадченко<sup>1</sup>, О.А. Голосова<sup>1</sup>, Ковалев Д.Ю.,<sup>1</sup> В.В. Просянюк<sup>2</sup>, И.С. Суворов<sup>2</sup>, С.В. Гильберт<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии», Сергиев Посад, Россия

\*[barinov@ism.ac.ru](mailto:barinov@ism.ac.ru)

Прямое преобразование химической энергии энергетических конденсированных систем (ЭКС) в электрическую в режиме горения реализовано в пиротехнических источниках тока (ПИТ) [1, 2]. Их высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ) являются тонкими (~ 1 мм) многослойными зарядами из разнородных ЭКС, которые при сгорании выполняют функции электродов и электролита.

ВГЭ представлял собой сборку из трёх разнородных лент шириной ~ 10 мм и длиной ~ 50 мм, контактирующих между собой без зазора. Лента Zr(80)-CuO(20) является анодом, лента Zr(15)-CuO(85) является катодом, ZrO<sub>2</sub>-LiF-CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> – электролитом. Ленты формовали путем вакуумного осаждения соответствующих составов на фильтровальную бумагу с добавлением волокон хризотилового асбеста в качестве минерального связующего. ВГЭ размещали на основании из керамики ВН. В ходе горения регистрировали возникающий электрический сигнал. Для этого использовали стальные электроды, расположенные на нижнем и верхнем торцах сборки. Электроды под действием груза сжимали ленты давлением 6,5 кПа. Возникающий в ходе горения электрический сигнал через АЦП записывали в память компьютера. Для понимания того, на каких стадиях процесса горения возникает электрический потенциал, а также для измерения скорости горения, применяли фотодиоды. Температуру горения измеряли с помощью термопар ВР5/20 диаметром 200 мкм.

В результате проведённых экспериментальных исследований, установлено, что при горении ВГЭ происходит генерирование электрического сигнала (рис. 1). Установлено, что электрический сигнал амплитудой 1,6 В длительностью 20 с появляется при воспламенении ВГЭ и продолжается до полного остывания образца. На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать предположение о том, что в процессе горения ВГЭ представляет собой источник напряжения (ЭДС),

имеющий малое внутреннее сопротивление (порядка 0,1 Ом). В процессе горения измеренные значения температуры достигают ~ 1100–1300 °С, т.е. отдельные компоненты и продукты сгорания системы находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление.

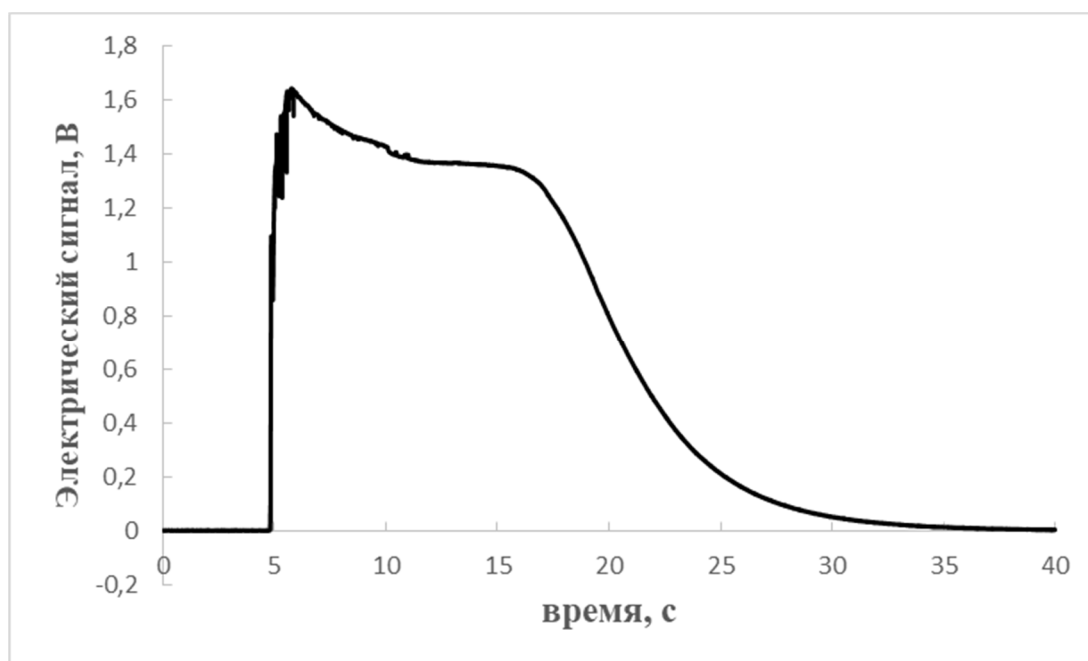
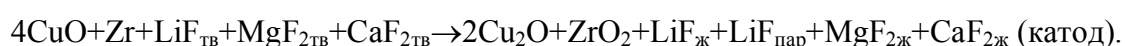


Рисунок 1. Типичный вид зависимости электрического сигнала, возникающего при горении ВГЭ.

При сгорании ВГЭ цирконий превращается в диоксид циркония, оксид меди – в оксид одновалентной меди и чистый металл, асбест (водный силикат магния) – в силикаты магния, а эвтектика фторидов лития, магния и кальция плавится, причём фторид лития частично испаряется. В анодном элементе цирконий восстанавливает оксид меди до чистого металла, образуя диоксид циркония. В катодном элементе основными конденсированными продуктами являются оксид одновалентной меди и диоксид циркония. Они образуются при протекании следующих основных реакций:



Генерирование электрического тока происходит между продуктами сгорания электродов с участием расплавленного электролита. Закономерности протекания основных высокотемпературных электрохимических процессов в тонких ВГЭ можно выразить следующими сопряжёнными электродными реакциями:

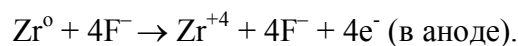
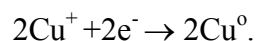
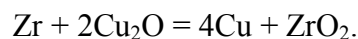


Схема основных катодных реакций:



Суммарная реакция:



Установлено, что в продуктах сгорания экспериментального образца ВГЭ отсутствует слой электролитного материала, т.к. фторидный расплав быстро впитывается в продукты сгорания катода и анода капиллярными силами (рис 2). Жидкие продукты сгорания катода, состоящие в основном из легкоплавкого оксида одновалентной меди, образуют капли и кристаллизуются при остывании в таком виде.

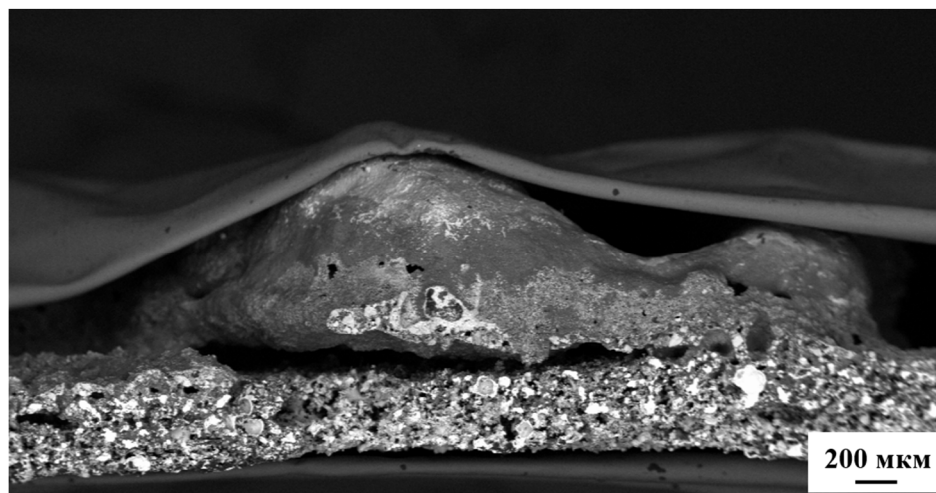
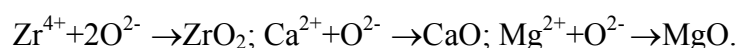


Рисунок 2. Поперечное сечение экспериментального образца ВГЭ. Растровая электронная микроскопия

При генерировании электрического тока в электролитный расплав непрерывно поступают с анода ионы циркония, а с катода – ионы кислорода. Возникают градиенты концентраций ионов, обеспечивающие их диффузию от электрода к электроду. Значительному увеличению ионов циркония в электролитном расплаве препятствует поступление в электролит отрицательных ионов кислорода из оксидного катода. При этом следует ожидать образования в расплаве тугоплавких оксидов циркония, кальция и магния по реакциям:



Появление этих соединений ограничивает возможности вытекания расплава, т.к. это равнозначно введению загустителей. С другой стороны, связывание ионов кальция и магния нарушает эвтектическое соотношение фторидных солей, ведёт к росту температуры плавления электролита и уменьшает время генерирования тока.

### **Литература**

- [1] В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Г.И. Сигейкин, А.В. Куликов, Российский химический журнал, L (5), (2006) 113–119.
- [2] Н.М. Варёных, В.Н. Емельянов, В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Пиротехнический источник электрического тока. Патент РФ № 2320053, Опубликовано 20.03.2008. Бюлл. № 8.