

Н. Я. Бикбердина, М. Ю. Кожанова, А. А. Кожанов, И. С. Голубенко,  
М. П. Бороненко, И. В. Милюкова

## **ПОЛУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ СВС**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
в рамках научных проектов  
№ 18-08-01475, № 18-41-22004  
и проекта № 13-01-20/28 ВНИИ ЮГУ  
«Арктические СВС наноматериалы»

*В статье представлены первые результаты получения радиационно-стойкого материала на основе системы  $Fe_2O_3-Al-Cr_2O_3-MoO_3-Ti$  методом СВС. Полученный материал облучался электронным пучком 1,8 МэВ. Процесс синтеза был снят при помощи видеокамеры. Анализ изображения Фурье показал нестабильность режимов горения и предсказал качество продуктов реакции. Сравнительный анализ микроструктуры образцов до и после облучения электронами подтвердил результаты быстрого преобразования Фурье (БПФ). Несмотря на относительно низкое качество продуктов синтеза, охрупчивание происходило при поглощенной дозе 70 Мрад. В будущем планируется улучшить методологию выявления нестабильных режимов синтеза и корректировки процентного соотношения компонентов шихты.*

*Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, скоростная видеосъемка, анализ Фурье, радиационно-стойкие материалы.*

N. Ya. Bikberdina, M. Yu. Kozhanova, A. A. Kozhanov,  
I. S. Golubenko, M. P. Boronenko, I. V. Milyukova

## **RECEIVING RADIATION-RESISTANT MATERIAL BY SHS METHOD**

*All The first results of obtaining radiation-resistant material by the SHS method are presented in the article. Synthesis of material based on the system  $Fe_2O_3-Al-Cr_2O_3-MoO_3-Ti$ . The resulting material was irradiated with an electron beam of 1.8 MeV. The synthesis process was filmed by an action video camera. Fourier image analysis revealed the instability of combustion regimes and predicted the quality of reaction products. A comparative analysis of the microstructure of the samples before and after irradiation with electrons confirmed the results of the FFT. Despite the relatively low quality of the synthesis products, the embrittlement occurred at the absorbed dose of 70 Mrad. In the future, it is planned to improve the methodology for identifying unstable synthesis modes and adjusting the percentage ratio of the charge components.*

*Key words: Self-propagating high-temperature synthesis, high-speed video filming, Fourier analysis, radiation resistant materials.*

---

### **Введение**

Проблема обеспечения некоторых отраслей промышленности радиационно-стойкими материалами актуальна уже несколько десятилетий. Одним из прогрессивных методов получения материалов с заданными свойствами является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который по сравнению с традиционными методами, является энергосберегающим, и экономичным. В волне синтеза происходит очищение от вредных

примесей [1–3]. Благодаря этому продукты СВС отличаются высокой чистотой. Однако есть нерешённые проблемы. Сложно получить сталь или сплав, в состав которого входит большое количество ингредиентов с желаемыми свойствами. Большое количество металла-связки и легирующих добавок, являющихся инертными, ухудшает экзотермичность смеси. Это приводит к неполноте восстановления элементов из окислов. Замена легирующих добавок готовыми металлами делает способ неэкономичным. В то же время известно, что величина инертной добавки может составлять до 30 % массы реагентов [4]. Таким образом, актуальность исследований сохраняется.

Температура и скорость реакции являются основными технологическими параметрами процесса, влияющими на свойства продуктов синтеза. Метод тепловизионного мониторинга позволяет не только оценить среднюю скорость и температуру реакции, но и наблюдать за их динамикой в интересующей области, отслеживать движение от конкретной выбранной температуры. Поэтому контроль основных теплофизических параметров синтеза осуществлялся с использованием метода скоростной видеосъемки.

**Целью работы** является получение радиационно-стойкого материала методом СВС.

### Методы исследования

СВС литых тугоплавких материалов – сложный многостадийный процесс. В нем можно выделить три основные стадии: горение, фазоразделение и охлаждение продуктов горения. Горение протекает в 2 этапа: восстановление элементов из его оксида (металлотермия) и взаимодействие восстановленных элементов. Распространенность, дешевизна оксидов железа и высокая калорийность термитной смеси позволяет применять его для синтеза. Состав шихты определяется выражением:

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_{MOx}} \nu_i (MO_x)_i + Al \right] + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_i X_i = \sum_{j=1}^{N_p} \nu_j P_j + Al_2O_3$$

где  $(MO_x)_i$  – оксиды;  $X_i$  – металлические или неметаллические реагенты;  $P_i$  – твердофазные продукты. Адиабатическая температура горения, химический и фазовый состав продуктов зависят от соотношения реагентов в исходной шихте, их начальной температуры, величины реакционного объема и давления окружающей газовой среды. Состав равновесных конечных продуктов синтеза определяется минимизацией термодинамического потенциала системы. Пары и субоксиды, выделяющиеся в расплаве при горении, приводят к разбросу (диспергированию) расплава. После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла-восстановителя (оксидная фаза) образует сплошную среду. Капли тугоплавкого соединения восстановленного металла (металлическая фаза) распределены в ней. Вследствие разницы в плотностях фаз под действием поля тяжести происходит взаимное движение фаз. Движение происходит в остывающем расплаве в условиях возрастающей вязкости оксидной фазы. Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода капель в «металлический» слиток из расплава (полное фазоразделение), либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). Исходя из выражения, описывающего полноту фазоразделения [5–8], наиболее сильным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения  $\eta_F$ , является температура горения:

$$\eta_F = A \frac{d_k g}{\alpha \mu_0 r + L_0} \exp \left( -\frac{E_v}{RT_g} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{E_v (T_g - T_F)}{RT_g^2} \right) \right],$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $T_F$  – температура, при которой завершается фазоразделение;  $T_g$  – температура горения,  $d_k$  – диаметр капель;  $\mu_0$  – предэкспонент вязкости оксид-

ной фазы;  $E_v$  – энергия активации вязкого течения;  $r$  – радиус образца;  $L_0$  – высота образца;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи из образца.

В условиях интенсивного остывания для полного фазоразделения необходим существенный перегрев расплава выше температуры плавления оксидной фазы. Для обеспечения необходимой температуры горения нужны пространственная и временная однородность возникновения новых очагов горения. Если дополнить оптическую часть системы микроскопом, то можно измерять яркостную температуру с высоким пространственным разрешением. Следовательно, для исследования процесса фазоразделения можно использовать оптоэлектронные микропирометрические системы. Трасе-анализ [4–8] и БПФ видеозаписи процесса распространения волны горения позволит осуществить распознавание критических и переходных процессов СВС [6–7]. Видеосъемка конвертирует процесс синтеза в последовательность изображений, каждый пиксель  $(x, y)$  которых имеет яркость пропорциональную мгновенному значению температуры соответствующего элемента реагирующего вещества:

$$g(x, y, T) = G[f(x, y, I)],$$

где  $g(x, y, T)$  – исходный объект,  $f(x, y, I)$  – изображение,  $G$  – передаточная функция оптоэлектронной системы. Далее нужно найти межкадровую разность видеопоследовательности:

$$\Delta X(t, y, I) = X(t, y, I) - X(t - \Delta t, y, I)$$

и задать маску, лимитирующую температуру фазоразделения. Фурье-преобразование дискретной функции одной переменной  $f(x)$ ,  $x = 0, 1, 2, \dots, M-1$ , задается равенством

$$F(u) = \frac{1}{M} \sum_{x=0}^{M-1} f(x) e^{-i2\pi ux/M}, \quad x = 0, 1, 2, \dots, M-1$$

Спектр мощности регистрируемого сигнала можно оценить по амплитуде преобразованных Фурье данных. Сравнивая спектры мощности для начала, середины и конца реакции, можно понять, была ли критической концентрация легирующих добавок.

Чтобы применять оптическую пирометрию, излучение нагретого тела должно подчиняться закону Кирхгофа. Обычно твердые вещества и жидкости при высоких температурах удовлетворяют этому требованию. Яркостная пирометрия использует равенство яркости исследуемого объекта и яркость абсолютного черного тела (АЧТ) на одной и той же длине волны  $\lambda_0$ . Для калибровки в качестве эталона использовали температурную лампу ТРУ-2350.

Для детального изучения процессов, происходящих в волне горения СВС [8–14], применяли объектив микроскопа МБС-10М. Разрешение видеокамеры – 1,2 мегапикселей (1280x960), размер пикселя – 3,75 мкм, область визирования – 15x15 мм. Дополнительная спортивная видеокамера «Сооско S70» предназначалась для контроля средних значений температуры и скорости процесса горения. На обе видеокамеры в качестве дополнительных фильтров использовались сварочные темные стекла. Общий вид экспериментальной установки, видеокадры процесса горения, снятые «Сооско S70», показаны на рисунке 1.

Эксперименты проводились с использованием нескольких вариантов элементного состава порошковой смеси. Здесь мы приводим результаты синтеза без углерода и никеля. Для синтеза использовали алюминиевый порошок ПА4, оксид молибдена и оксид хрома трехвалентного дисперсностью до 50 мкм, оксид железа с дисперсностью до 300 мкм и порошок титана ПТМ до 100 мкм. Порошки смешивали в массовых процентах:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 57,8 мас.%;  $\text{Al}$  – 30,2 мас.%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 9 мас.%,  $\text{MoO}_3$  – 1 мас.%,  $\text{Ti}$  – 2 мас.%. Смесь порошков помещали в кварцевый реактор открытого типа (пробирка). Горение инициировалось вольфрамовой спиралью. После охлаждения продукты синтеза отделяли от шлака. Каждый образец делили на две части: одна часть была отправлена на облучение в Инженерно-технологический институт (НИЯУ МИФИ, Димитровград), на второй части образца были проведены металлографиче-

ские исследования и анализ фазового состава. Образец с облучением 70 Мрад раскрошился при попытке разделить его на части.

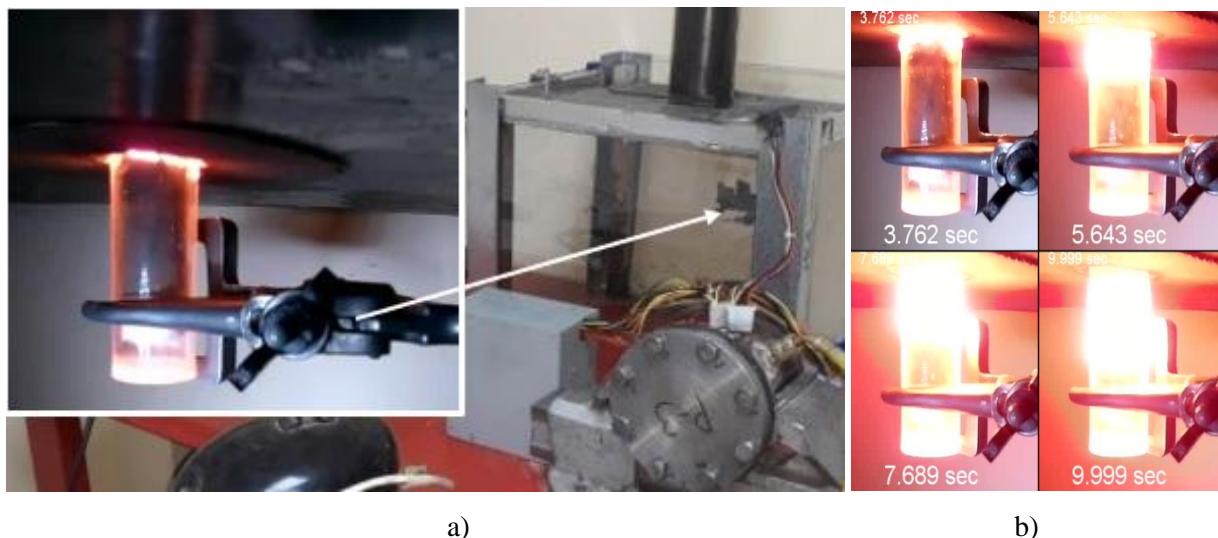


Рисунок 1 – а) экспериментальная установка; б) примеры видеок кадров типичного процесса синтеза

Исследование микроструктуры образцов проводилось на металлографическом микроскопе Axiovert-200 MAT с использованием системы обработки изображения «ВидеоТест Структура – 5». Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ARL X'TRA. Облучение проводили на импульсном линейном ускорителе ILU-6 при комнатной температуре в атмосфере кислорода и озона с частотой импульсов 12,5 Гц, токе 0,39 А; энергии электронов 1,8 МэВ; облучаемая площадь –  $20 \times 10$  см.

### Результаты

Как показывает опыт, при движении волны горения в объеме образца происходит трансформация вещества. Это приводит к изменению ряда свойств: плотность, теплопроводность, теплоемкость и др. Исходя из этого, весь образец можно условно разделить на три зоны. В зоне 1 идет процесс остывания, в зоне 2 (зона реакции) идет процесс горения с большим выделением тепловой энергии, которая идет на поддержание реакции горения и нагрев зоны 3 (зона предварительного нагрева). В соответствии с используемой методикой для получения образцов высокого качества распределение по пространству и времени новых высокотемпературных очагов горения должно быть равномерным. Для проверки выполнения данного условия методом яркостной микропирометрии получена динамика температурных полей. Появление новых очагов горения заданной температуры исследовали по межкадровой разности. Анализ Фурье осуществляли в программах FiJi, OriginPro19. Результаты представлены на рисунке 2.

Сравнительный анализ Фурье-спектров температурных полей, соответствующих началу, середине и завершению синтеза, показывает заметное снижение температуры в конце реакции, а также уменьшение появления новых высоко-экзотермичных областей. Возможно, по этой причине в продуктах реакции будет найден непрореагировавший порошок тугоплавких оксидов. Двумерный анализ Фурье реакции показывает ее многостадийность. Значит, можно ожидать в продуктах реакции появления низших оксидов [15–20].

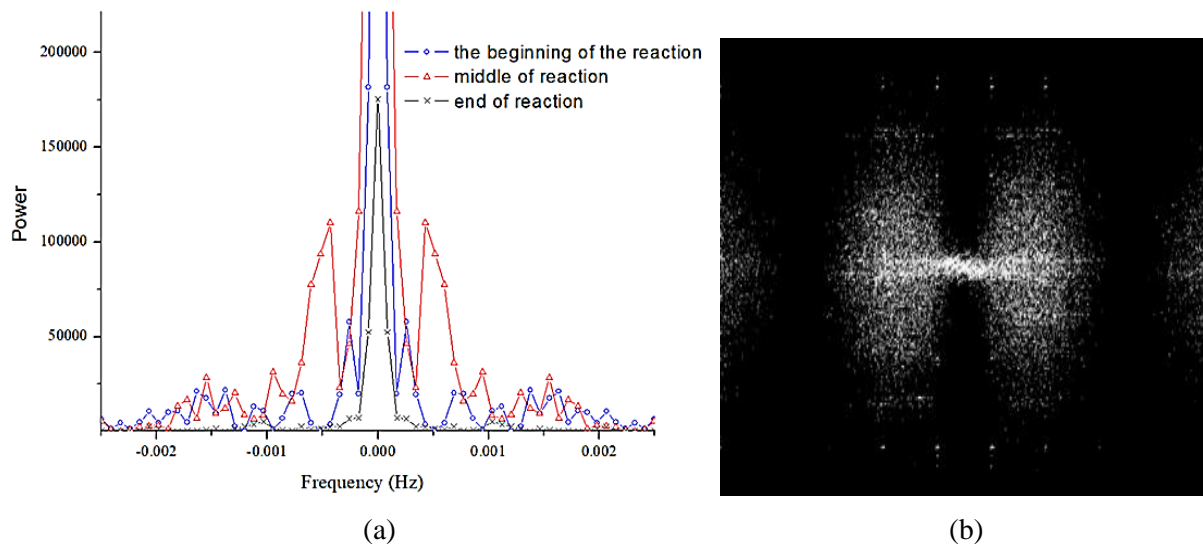


Рисунок 2 – (а) Фурье-спектр температурных полей, соответствующих началу, середине и завершения синтеза; (b) Результаты двумерного быстрого преобразования Фурье видеофайлов процесса СВ-синтеза

Структура многокомпонентной системы после СВ-синтеза представляет собой твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe с включениями непрореагировавшего оксида молибдена и частиц, полученных в результате химической реакции между восстановленными железом, хромом, молибденом и алюминием. Алюминий, как и титан, являются  $\alpha$ -стабилизаторами, хорошо растворяются в  $\alpha$ -Fe и Cr, образуя широкие области твердых растворов с ОЦК структурой. Таким образом, твердый раствор имеет повышенную твердость  $H_{\mu} = 400$  МПа за счет растворения в решетке железа как атомов восстановителя, так и атомов легирующих добавок. Рентгенограмма и микроструктура образца после СВ-синтеза представлены на рисунке 3.

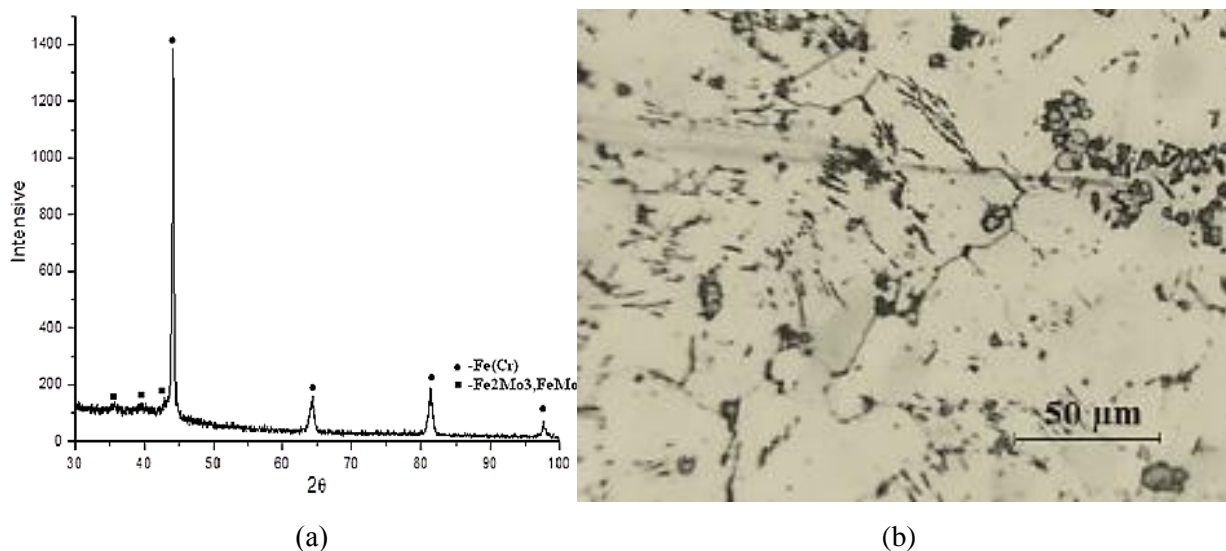


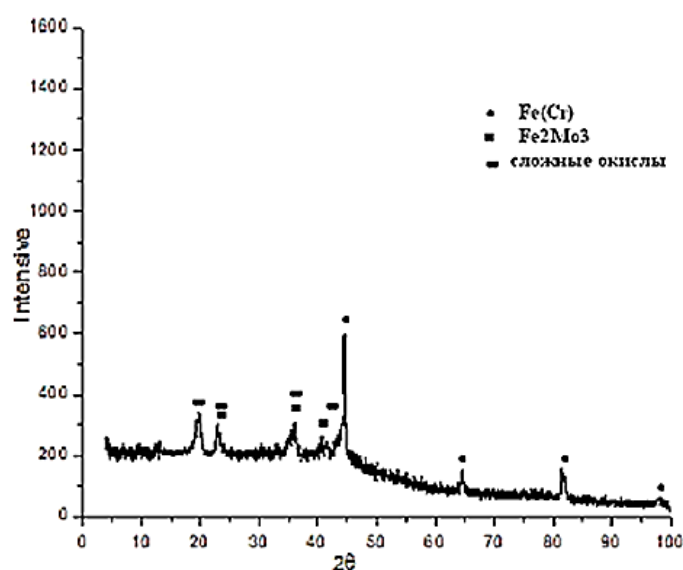
Рисунок 3 – а) Рентгенограмма образца после СВ-синтеза; б) микроструктура образца до облучения

Металлографические исследования исходных образцов показали неоднородное распределение фаз, наличие пор различных размеров. Это указывает на плохое смешивание компонентов порошка. Кроме того, реакция СВС протекала в реакторе с диаметром, близким к критическому, что привело к быстрому охлаждению образца вследствие большого теплоотвода через боковую поверхность и его небольшой массы (20 г). Газы, которые не успели выйти за время фазоразделения, образовали крупные закрытые поры. Для проверки получен-

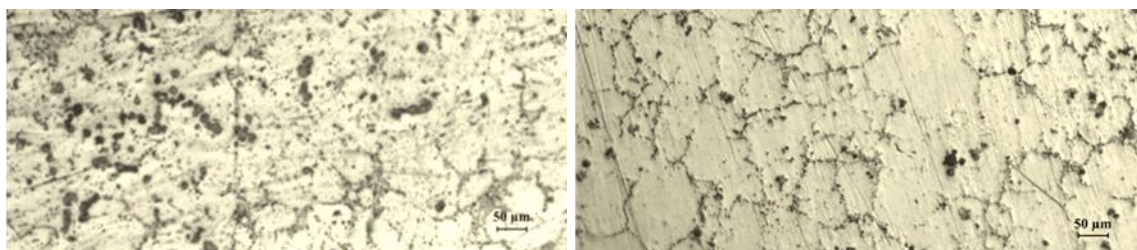


ного материала на радиационную стойкость образцы облучали импульсным электронным пучком 1,8 МэВ, при этом температура образцов оставалась практически неизменной. При поглощенной дозе до 20 Мрад микротвердость образцов осталась прежней. Фазовый состав образцов после облучения изменился, но основной фазой остался твердый раствор  $\alpha$ -Fe.

При поглощенной дозе 30 Мрад заметно увеличивается количество мелких пор по границам зерен основной фазы твердого раствора и уменьшается размер самих кристаллитов (рис. 4, b). Это связано с возникновением вакансий при облучении и дрейфом их к границам зерен с образованием пор. Повышение поглощенной дозы в 2 раза до 60 Мрад приводит к увеличению вакансий и порообразованию как по границам, так и внутри кристаллитов и увеличению размеров пор (рис. 4, c).



a)



b)

c)

Рисунок 4 – а) Рентгенограмма образца после облучения электронами; б) микроструктура образца после облучения электронами (поглощенная доза 30 Мрад; в) микроструктура образца после облучения электронами (поглощенная доза 60 Мрад)

При взаимодействии пучка электронов более 1,8 МэВ с металлами основной вклад в радиационные повреждения дает механизм выбивания атомов и создание пар Френкеля. Расчетная энергия миграции вакансий в Fe, Cr составляет величину от 0,8 до 1,3 эВ. Увеличивается вероятность движения атомов в твердом растворе по вакансиям, что приводит к скоплению атомов алюминия, молибдена, их взаимодействию с железом и хромом и образованию сложных оксидов, предположительно,  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeMo}_3\text{O}_8$  или  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 4, а). Проведение фазового анализа образца, содержащего несколько фаз, осложняется тем, что рефлекс разных фаз накладываются, т. е. один и тот же рефлекс на дифрактограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам.

Обсуждая полученные результаты, можно предположить, что распределение фазового состава в объеме продуктов синтеза является неравномерным из-за плохого перемешивания шихты. Фурье-анализ показал, что частота появления областей с большим тепловыделением была недостаточна. Предположение о том, что в начале реакции тугоплавкие элементы восстанавливались из оксидов, подтверждается рентгенофазовым анализом. Значит, увеличение в шихте массовой доли алюминия должно привести к более полному восстановлению тугоплавкой компоненты.

### **Выводы**

Сплав был синтезирован на основе системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Ti}$ . В ходе исследований было установлено:

1. Фурье-анализ температурного поля реакции показал ее многостадийность, необходимость увеличения массовой доли термитной смеси.
2. Испытания образцов на радиационную стойкость показали, что увеличение поглощенной дозы до 30 Мрад приводит к появлению пор по границам зерен, а при увеличении поглощенной дозы до 60 Мрад наблюдается порообразование и в объеме кристаллов.
3. Полученный после СВ-синтеза материал имеет в структуре твердый раствор на основе железа и хрома, а также включения оксида молибдена. Радиационное воздействие активизирует движение атомов, что приводит к скоплению атомов алюминия, молибдена, их взаимодействию с железом и хромом и образованию сложных оксидов. В областях, богатых хромом, происходит распад твердого раствора с образованием эвтектоида в системе «хром – алюминий».

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований по совершенствованию способа применения Фурье-анализа для контроля фазообразования и установлению оптимального соотношения компонентов порошковой смеси.

### **Литература**

1. Технология получения карбида титана из гранулированной шихты методом СВС [Текст] / А. А. Самборук [и др.] // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2008. – № 1. – С. 124–129.
2. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10% B mixture [Text] / E. N. Eremina [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. – 2005. – Т. 13. – С. 197–204.
3. Дисперсно-упрочненные наночастицами композиционные материалы на основе  $\text{TiC-Ni}$  для электроискрового легирования [Текст] / Е. А. Левашов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 2. – С. 17–24.
4. Фазообразование в волне горения СВС при разбавлении кварцем эквиатомной системы  $\text{Ni-Al}$  [Текст] / И. В. Милукова [и др.] // Вестник Югорского государственного университета. – 2016. – № 2 (41). – С. 21–26.
5. Gulyaev, P. Trace-Analysis of Images of the Differential Chronogram of the Combustion Wave for Recognition of Transitional Modes of SHS [Text] / P. Gulyaev, V. Jordan // CEUR Workshop Proceedings. – 2017. – Vol. 1940. – P. 37–44.
6. Gulyaev, P. Temperature hysteresis in the unstable combustion mode of SHS: experiment with high-speed micro-pyrometry [Text] / P. Gulyaev // International Congress «Energy Fluxes and Radiation Effects» (EFRE 2018). – Tomsk, 2018. – P. 042026. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042026.
7. Boronenko, M. High-speed visualization of combustion synthesis discrete reaction waves: coherent heat microstructures [Text] / M. Boronenko, P. Gulyaev and A. Dolmatov // International

Congress «Energy Fluxes and Radiation Effects» (EFRE 2018). – Tomsk, 2018. – P. 042021. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042021.

8. Kinetics of oscillation of a liquid electrode in direct electric discharge [Text] / A. M. Orlov [et. al.] // Technical Physics Letters. – 2015. – Т. 41, № 3. – P. 221–224.

9. Borodina, K. Thermal analysis of reaction producing  $K_xTiO_2$  [Text] / K. Borodina [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 131, iss. 1. – P. 561–566. – DOI: 10.1007/s10973-017-6840-0.

10. Increasing accuracy of high temperature and speed processes micropyrometry [Text] / M. P. Boronenko [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 93, conf. 1. – P. 012021. – DOI: 10.1088/1757-899X/93/1/012021.

11. Гуляев, П. Ю. Трассе-анализ дифференциальной хроноскопии волны горения СВС при высокоскоростной телевизионной регистрации [Текст] / П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, В. В. Мулярец // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 62–67.

12. Gulyaev, P. Temperature hysteresis in the unstable combustion mode of SHS: experiment with high-speed micro-pyrometry [Text] / P. Gulyaev // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Т. 1115, №. 4. – P. 042026. – DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042026.

13. Анализ и оптимизация газотермического напыления по скорости и температуре конденсированной фазы потока [Текст] / А. В. Долматов [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. – 2017. – Т. 24, №. 1. – С. 83–94.

14. Автоматизация теплофизических исследований процесса газотермического напыления покрытий [Текст] / А. В. Долматов [и др.] // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов. – 2016. – № 6. – С. 192–201.

15. Гуляев, И. П. Оптимизация температурных измерений спектральным пирометром на базе MATLAB [Текст] / И. П. Гуляев, А. В. Долматов, Г. М. Бересток // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов. – 2016. – №. 6. – С. 201–207.

16. Plasma spraying of wear-resistant coatings from powdered self-fluxing alloys / [Text] / V. I. Kuzmin [et al.] // Yugra State University Bulletin. – 2015. – № 2. – P. 45–52.

17. Бороненко, М. П. Телевизионная измерительная система наносекундного разрешения [Текст] / М. П. Бороненко, П. Ю. Гуляев // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1 (31). – С. 60–64.

18. Arc-Plasma Wire Spraying: An Optical Study of Process Phenomenology [Text] / I. P. Gulyaev [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2015. – Vol. 24, № 8. – P. 1566–1573. – DOI: 10.1007/s11666-015-0356-6.

19. Increasing the noise immunity of optical-electronic systems based on video cameras with an optical converter [Text] / M. P. Boronenko [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 643, conf. 1. – P. 042021. – DOI: 10.1088/1742-6596/643/1/012028.

20. Создание нейтринной лаборатории для проведения эксперимента по поиску стерильного нейтрино на реакторе СМ-3 [Text] / А. П. Серебров [и др.] // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, № 12. – С. 128–137.

21. Эксперимент нейтрино-4 по поиску стерильного нейтрино на реакторе СМ-3 [Текст] / А. П. Серебров [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 148, № 4. – С. 665–674.

22. Матросова, М. Ю. Основные аспекты облучения полимерных материалов с помощью ускорителя [Текст] / М. Ю. Матросова, О. В. Литвиненко // Наука, технология, техника: перспективные исследования и разработки : сборник научных трудов по материалам XII



Международного междисциплинарного форума молодых ученых, 10 ноября 2017 г. – Екатеринбург, 2017. – С. 133–136.

23. Литвиненко, О. В. Моделирование устройства для облучения альфа-частицами полимерных материалов [Текст] / О. В. Литвиненко, М. Ю. Матросова // «Молодежь в науке»: новые аргументы : сборник научных работ VI Международного конкурса. – Липецк, 2017. – Ч. 1. – С. 27–29.

24. Матросова, М. Ю. Стохастические модели эффектов воздействия ионизирующего излучения, основанные на теории марковских случайных процессов [Текст] / М. Ю. Матросова, М. В. Кочерыгин // Вестник Димитровградского инженерно-технологического института. – 2016. – № 1. – С. 39–42.