

**ПОЛУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Кожанова Мария Юрьевна

кандидат технических наук,

младший научный сотрудник

лаборатории аналитического контроля аналитического управления

отделения радионуклидных источников и препаратов

АО «Государственный научный центр –

Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Дмитровград, Россия

E-mail: iviary.iviatr@yandex.ru

Бороненко Марина Петровна

кандидат технических наук,

доцент Института нефти и газа,

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»

Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: m_boronenko@ugrasu.ru

Зеленский Владимир Иванович

кандидат физико-математических наук,

директор Института нефти и газа,

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»

Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: w_selenski@ugrasu.ru

Предмет исследования: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – энергетически малозатратный метод получения материалов с заданными свойствами.

Цель исследования: разработка и апробация метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методы и объекты исследования: для синтеза коррозионностойкого материала брали термитную смесь Al (75 %) и Fe₂O₃ (25 %) и добавку MoO₃ переменной массовой доли 10 %, 15 %, 20 %, 25 % от термита. Методами РФА и металлографии определены состав и структура синтезированного материала. Исходя из физических свойств полученного материала (пористость, электропроводность) и его фазового состава (MoO₂, Al₂O₃, FeMoO₄), для испытаний на коррозионную стойкость выбраны образцы, полученные при 15 % добавке MoO₃.

*Основные результаты и выводы: в работе представлены результаты апробации получения коррозионностойкого материала методом СВС. Проведенными испытаниями на коррозионную стойкость установлено: скорость сплошной коррозии синтезированного материала (MoO₃ 15 %) составила 0,2 мм/год, что близко по значению к коррозионно стойким сталям; высокая устойчивость синтезированного материала к технической соли при испытаниях в течение 14 дней концентрированным раствором реагента 0,18мл*экв/л. Перечисленные свойства синтезированного материала подтверждают возможность получения коррозионностойких материалов методом СВС, в том числе для эксплуатации в Арктике.*

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), коррозионная стойкость, скоростная видеосъемка.

THE PRODUCTION OF CORROSION ALLOY BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

Maria Yu. Kozhanova

*Candidate of Technical Sciences,
Junior Researcher of the Laboratory
for Analytical Control of the Analytical Department
of the Department of Radionuclide Sources and Preparations
of the Scientific Technical Department of JSC "SSC RIAR",
Dimitrovgrad, Russia
E-mail: iviary.iviatr@yandex.ru*

Marina P. Boronenko

*Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor at the Institute of Oil and Gas,
Yugra State University
Khanty-Mansiysk, Russia
E-mail: m_boronenko@ugrasu.ru*

Vladimir I. Zelensky

*Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Director of the Oil and Gas Institute,
Yugra State University
Khanty-Mansiysk, Russia
E-mail: w_selenski@ugrasu.ru*

The subject of research: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is an energetically low-cost method for obtaining materials with desired properties.

The purpose of research: Development and approbation of the method of self-propagating high-temperature synthesis.

Methods and objects of research: For the synthesis of a corrosion-resistant material, a thermite mixture of Al (75 %) and Fe₂O₃ (25 %) and the addition of MoO₃ with a variable mass fraction of 10 %, 15 %, 20 %, 25 % of thermite were taken. The composition and structure of the synthesized material were determined by XRD and metallography methods. Based on the properties of the physical properties of the obtained material (porosity, electrical conductivity) and its phase composition (MoO₂, Al₂O₃, FeMoO₄), samples obtained with a 15 % addition of MoO₃ were selected for testing for corrosion resistance.

*Results of research: The paper presents the results of approbation of obtaining a corrosion-resistant material by the SHS method. Conducted tests for corrosion resistance established: the rate of continuous corrosion of the synthesized material (MoO₃ 15 %) was 0.2 mm / year, which is close in value to corrosion-resistant steels; high resistance of the synthesized material to technical salt when tested for 14 days with a concentrated solution of the reagent 0.18 ml * eq / l. The listed properties of the synthesized material confirm the possibility of obtaining corrosion-resistant materials by the SHS method, including those for operation in the Arctic.*

Keywords: Self-propagating high temperature synthesis (SHS), corrosion resistance, high-speed video.

Введение

Современные материалы, в том числе металлы и сплавы, применяемые в промышленности, часто эксплуатируются в агрессивных средах. При этом прямые мировые потери от коррозии оцениваются в 1,8 трлн долларов, а в таких странах, как США, Великобритания, Германия, достигают 3 % валового внутреннего продукта [1–2]. Поэтому решение проблемы коррозионной стойкости материалов входит в число актуальных задач, стоящих перед научным сообществом.

Порошковая металлургия дает возможность получать широкий спектр материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами. Однако технология получения отливок высокого качества энергозатратна, трудоемка и требует наличия дорогостоящего оборудования. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [3–8] – перспективный метод получения материалов с заданными свойствами, в котором сведены к минимуму указанные недостатки. Таким образом, для получения коррозионностойкого материала на основе системы Fe-Al-MoO₃ целесообразно апробировать именно СВС, что и является целью нашей работы.

Техника и методы эксперимента

В работе использован экспериментальный комплекс «Прометей» (рис. 1), включающий: 1 – камеру Soosoo S70 спектральной чувствительности 400–700 нм, 30fps; 2 – термометр Xintest HT-9815 с 4 термопарами (до 1372 ± 1 °C), контактирующими с шихтой в разных областях интереса; 3 – кварцевый реактор; 4 – источник питания, обеспечивающий нагрев вольфрамовой спирали, инициирующей горение; 5 – манометр для контроля давления в закрытом стальном реакторе; 6 – компрессор, обеспечивающий конвекцию тепловых потоков в момент инициирования горения.

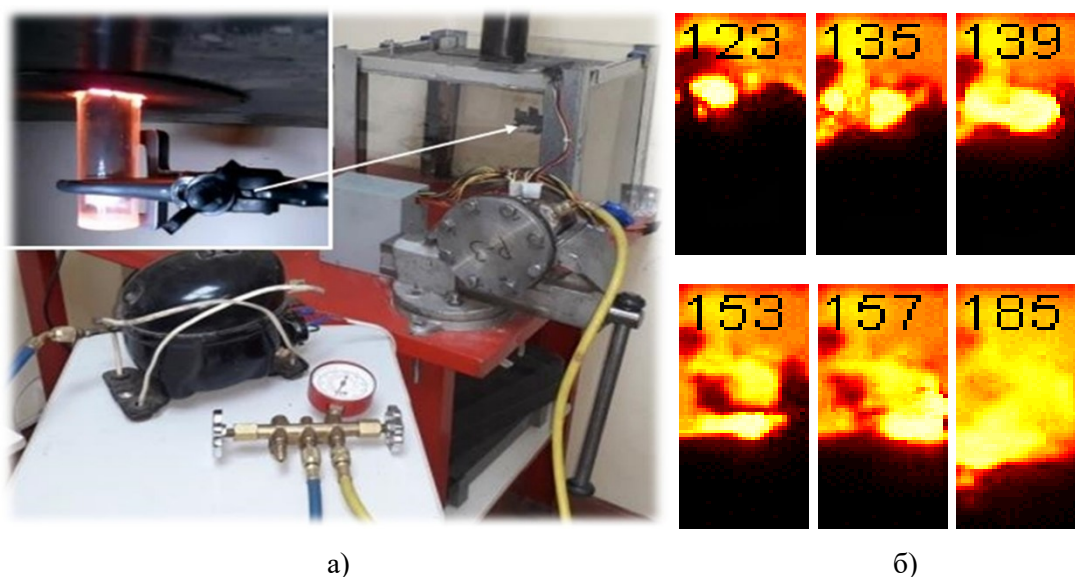


Рисунок 1 – а) экспериментальный стенд; б) кадры процесса синтеза

Перед проведением эксперимента проводилась калибровка системы ввода изображения. Для каждого режима видеосъемки запечатлется тарировочная область лампы при разной яркостной температуре: 1000C, 1100C... 2000C. Калибровочный файл получают путем усреднения значения яркости в каждом пикселе за все время Stack. При этом среднему значению яркости изображения сопоставляется яркостная температура лампы, известная из паспорта лампы и соответствующая току, протекающему через нить накала в момент фотографирования. Калибровка видеокамеры по эталонной температурной лампе и введение пространственного масштаба позволяют контролировать динамику яркостной температуры по-

верхности реакционной области и частоты возникновения очагов горения. Трасе-анализ дифференциальной хроноскопии волны горения СВС возможно осуществить в программе ImageJ [8–9]. Технология изготовления образцов включает следующие операции: сушку порошков в вакуумной печи 6 ч для удаления влаги; расчет стехиометрии и приготовление шихты заданного состава; смешение порошков Fe-Al-Mo-O в смесителе типа «пьяная бочка» до однородного; загрузку шихты в реактор; инициацию горения.

Шихта для получения коррозионностойкого материала методом СВС состоит из термитной смеси ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$)-100 % и переменной массовой доли MoO_3 , составляющей от термита 10 %, 15 %, 20 %, 25 %. Дисперсность исходных порошков: MoO_3 – 100 мкм, Al – 50 мкм; Fe_2O_3 – до 300 мкм. Визуализация результатов пространственно-временного анализа процесса горения представлена на рисунках 2 а, б.

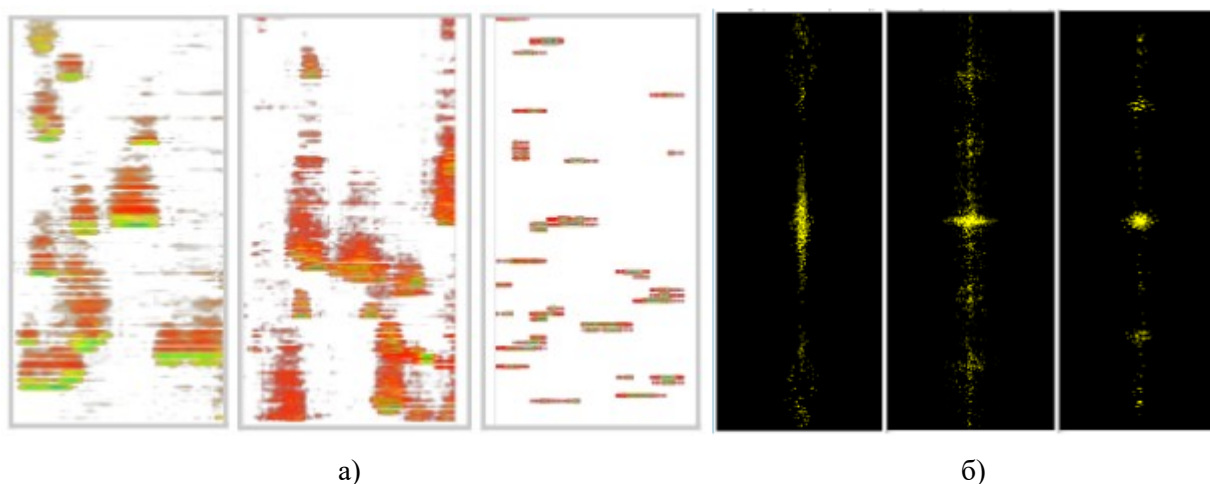


Рисунок 2 – а) интегральная картина очагов в волне синтеза; б) БПФ интегральной картины пространственного распределения высокотемпературной фазы синтеза

Очевидно, что БПФ видеофайлов пространственного распределения высокотемпературной фазы синтеза с 15 % добавкой имеет выраженные пики (интенсивность горения выше), частота возникновения очагов более высокая. Это позволяет протекать синтезу более эффективно. Микроструктура образцов (рис. 3) изучалась с применением металлографического анализа на микроскопе Axiovert-200 MAT, дополнительный анализ осуществлялся в программе «ImageJ» [10-15].

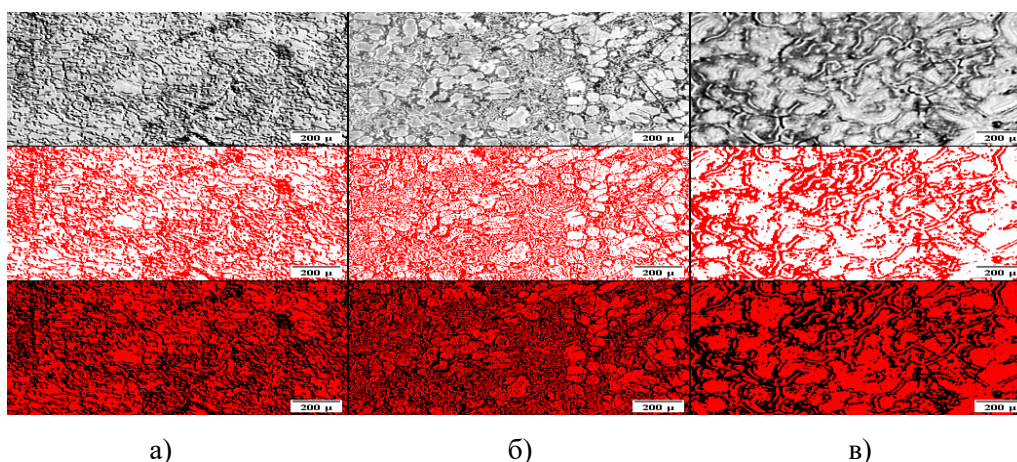


Рисунок 3 – Микроструктура образцов, синтезированных в кварцевом реакторе с разной процентной добавкой MoO_3 (10 %, 15 %, 20 %): а) оригинал; б) выделенная темная фаза; в) выделенная светлая фаза

Количественное соотношение более темной фазы и светлой, присутствующих на поверхности шлифов синтезированных образцов, а также пористость, изменялась в зависимости от состава шихты. Твердость более светлой фазы меняется от 686 до 946 HV, а более темной фазы – от 3070 до 3144,4 HV. Структура светлой фазы изменяется от дендритной до равноосной. Основные параметры синтеза и полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Количественные параметры синтеза и полученных образцов

Масс. доля MoO ₃	Параметры синтеза		% пор в прод-те	Микротвердость HV (% S фазы)		Удельное сопрот-е Ом*мм ² /м
	ярк. T _{max} °C	скорость мм/с		Темная	Светлая	
10	1,1	1550	16	3070(58)	823(42)	0,89
15	2	1600	12	3144(55)	946(44,3)	0,55
20	0,5	1500	23	1546(64)	686(36,4)	1,2

Полученные образцы исследованы на рентгеновском дифрактометре «ARL XTRA» на медном излучении (Cu K) с шагом 0.05°, экспозиция 2 сек.; растровом электронном микроскопе EVO 50XVP (CarlZeiss) с системой INCA x-act (OxfordInstruments) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Элементный состав фаз идентифицировали POWDER DIFFRACTION FILE (картотека ASTM). Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах MoO₂, Al₂O₃, FeMoO₄, FeFe₂O₄. Основными фазами образца с 15 % добавкой MoO₃ является Al₂O₃ с ромбоэдрической кристаллической решеткой и FeMoO₄. Бета-фаза FeMoO₄ стабильна в широком диапазоне температур (25–800 °C). Для бета-FeMoO₄ результаты уточнения Рейтвельда и расчетов DFT-GGA дают кристаллическую структуру, в которой Fe находится в почти октаэдрическом окружении, а Мо тетракоординирован [9–10].

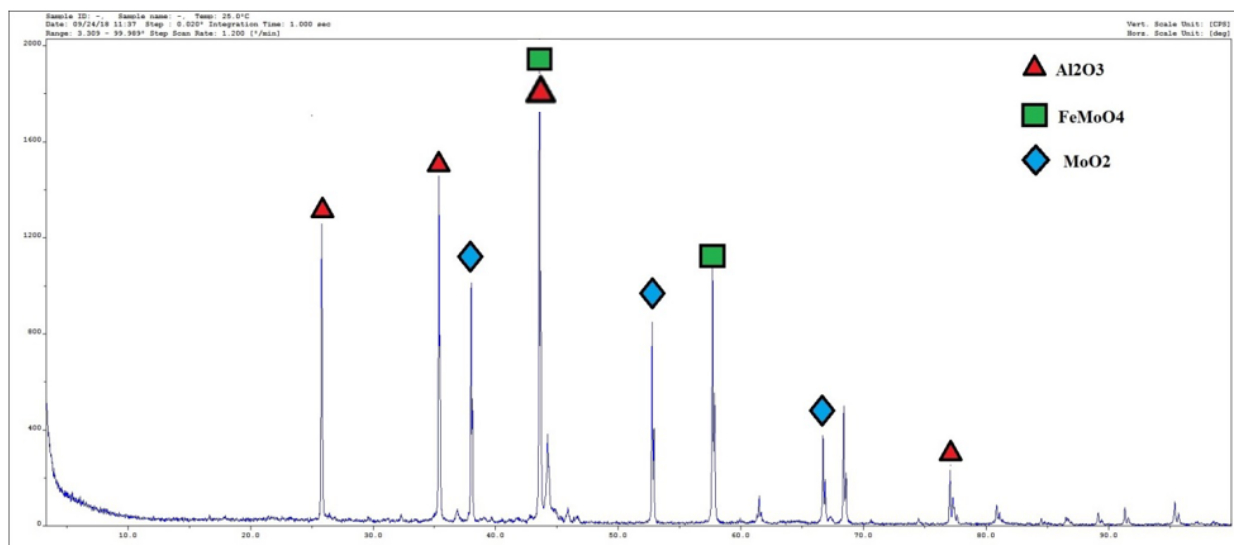
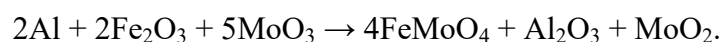


Рисунок 4 – Рентгенограмма образца Fe₂O₃-Al+15 мас.% MoO₃

Поэтому в соответствии с полученными результатами основной реакцией, по которой протекал синтез, можно считать:



Свободный алюминий входил в состав шихты во всех случаях, однако пиков чистого Al не зафиксировано, что свидетельствует о возможном его недостатке для полного восстановления оксидов. Также замечено, что при синтезе происходило достаточно интенсивное выделение газов и разброс вещества. Поэтому предложено проводить синтез под давлением. Также при анализе элементного состава синтезированных образцов не все пики было возможно идентифицировать. В результате изучения основных свойств синтезированных материалов для исследования на коррозионностойкость были взяты образцы с содержанием MoO₃ –15 %.

Испытания синтезированного материала на коррозионную стойкость

Как известно, в настоящее время нет единых международных требований к проведению испытаний материалов агрессивной средой, вызывающей коррозию, что связано с разными условиями эксплуатации [Курс, М. Г., et al. «Ускоренные и циклические коррозионные испытания авиационных материалов» Труды ВИАМ 10 (82) (2019): 61–75]. В основном испытания материалов проводят циклическим воздействием соляного тумана (ГОСТ 28234-89). Если же вместо соляного тумана использовать непосредственное воздействие раствора – испытания при полном погружении в соляной раствор. В таком случае продолжительность циклирования уменьшается.

Испытания синтезированного материала на коррозионностойкость проводили двумя методами: непосредственным погружением в раствор с технической солью, применяемой в качестве противогололедных мер, и кипячением в водном растворе 65%-ной азотной кислоты. Для второго способа собрана установка, представленная на рисунке 5 б.



Рисунок 5 – Образец $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}+15 \text{ мас.}\% \text{ MoO}_3$:

- а) фотография поверхности образца после испытаний 65%-ной азотной кислотой;
- б) установка для испытаний материалов на коррозионную стойкость;
- в) фотография поверхности образца после испытаний технической солью

Воздействие агрессивных сред исследовалось на синтезированные и приведенные к одинаковым параметрам образцы ($m=2,500\pm0,002 \text{ г}$, $h=2,00\pm0,01 \text{ мм}$, $r=10,00\pm0,01 \text{ мм}$).

Для испытаний погружением в соляной раствор использовали таблетированную соль, изготавливаемую из технической соли экстра-класса. Состав соли (галит) для дорог состоит из следующих элементов: хлористый натрий – не менее 98,1 %; кальций-ион – не более 0,35 %; магний-ион – не более 0,05 %; сульфат-иона не более 1%; калий-ион – не более 0,1 %; оксид железа – не более 0,005 %; нерастворимый остаток – не более 0,25 %, доля влаги – не более 0,25%. Стеклоанная емкость 1 л наполнялась водой, в которой растворяли галит до плотности 0.18мл*экв/л, замер плотности производился ареометром. Каждый образец подвешивался на нити и погружался в отдельную емкость с раствором так, чтобы расстояния от поверхности жидкости и от дна сосуда до образца были примерно одинаковы, температура окружающей среды $(30\pm3)^\circ$, продолжительность непрерывного воздействия солевого раствора на каждый образец – 14 суток. Таким образом, условия испытаний сопоставимы с условиями в камере соляного тумана. После истечения 14 суток образцы извлекали из раствора, исследовали на предмет распространения коррозии, при этом цвет образцов и их масса не изменились.

Кроме испытаний в растворе галита оценивалась скорость коррозии по убыли массы образцов от длительности пребывания его в азотной кислоте. Для этого на дно стеклянной емкости 1 л (рис. 5), снабженной обратным холодильником, был помещен сухой образец

синтезированного материала. Сосуд с 65%-ной азотной кислотой (HNO₃) помещался на печь с автоматическим поддержанием постоянной температуры. Подогрев раствора до температуры 50 °С приводил к слабому равномерному кипению, при этом не допускалось выпаривание раствора. Продолжительность одного цикла составляет 48 часов. Скорость коррозии контролировалась после каждого цикла (48 ч) путем измерения массы извлеченного из сосуда, промытого водой и высушенного образца. Всего проведено 2 цикла испытаний.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний солевым раствором и азотной кислотой представлены в таблице 2. Скорость сплошной коррозии v_k мм/год, по формуле:

$$v_k = \frac{87600\Delta m}{\rho S t},$$

где Δm – потеря массы образца за данный цикл, г; S – поверхность испытуемого образца, см²; t – продолжительность испытания, ч; ρ – плотность испытуемого материала, г/см³. Результаты испытаний синтезированного материала на коррозионную стойкость приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний синтезированного материала на коррозионную стойкость

Вид испытаний	Полный цикл	m; h; g; ρ, S цил	Δm, г	t, ч	$v_k = \frac{87600\Delta m}{\rho S t}$
Галит	1	2,500±0,002 г, 2,00±0,01 мм, 10,00±0,01 мм 3,98±0,01г/см ³ 5, 65±0,01 см ²	0	336	0
HNO ₃	1		0	48	0
HNO ₃	2		0,13	48	0,22 мм/год

Тестируя коррозионные свойства синтезированного материала по аналогии с испытаниями, проводимыми для основного металла сталей, дальнейшее испытание можно не проводить, если скорость коррозии во втором и третьем циклах не превышает 0,30 мм/год. Таким образом, синтезированный материал близок по своим свойствам к коррозионно стойким сталям (сталь, коррозия свыше 0,05 до 0,1 относится к стойким), несмотря на не совсем удачный элементный состав.

Заключение и выводы

В ходе экспериментов получения коррозионностойкого материала на основе системы Fe-Al-MoO₃ методом СВС установлено:

- для процентного соотношения в термитной смеси Al (75 %) и Fe₂O₃ (25 %) добавка MoO₃ свыше 25 % не позволяет идти синтезу, т. к. скорость и температура реакции падают с постепенным увеличением добавки;
- методами РФА и металлографии определены состав и структура синтезированного материала. При 15 % добавке MoO₃ основной фазовый состав продуктов синтеза: MoO₂, Al₂O₃, FeMoO₄.

Проведенными испытаниями на коррозионную стойкость установлено:

- скорость сплошной коррозии синтезированного материала (MoO₃ 15 %) составила 0,2 мм/год, что близко по значению к коррозионностойким сталям;
- высокая устойчивость синтезированного материала к технической соли при испытаниях в течение 14 дней концентрированным раствором реагента 0,18 мл*экв/л.

Перечисленные свойства синтезированного материала подтверждают возможность получения коррозионностойких материалов методом СВС, в том числе для эксплуатации в Арктике. Для улучшения физико-химических свойств синтезируемого материала необходи-

мо провести исследования синтеза целевого продукта под давлением и корректировкой состава термитной смеси.

Список литературы

1. Global Needs for Knowledge Development in Materials Deterioration and Corrosion Control / M. Schutze, G. F. Hays, W. Burns, [et al.], 2009.
2. Revie R. Uhlig's Corrosion Handbook // Unites / R.W. Revie. – Hoboken, NX USA : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – P. 15–20.
3. Obtaining Radiation-resistant Material by SHS Method / M. Kozhanova, A. Kozhanov, I. Golubenko [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 521. – P. 012005.
4. Correction factor in temperature measurements by optoelectronic systems / N. Bikberdina, R. Yunusov, M. Boronenko, P. Gulyaev // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 917. – P. 052031.
5. Borodina, K. Thermal analysis of reaction producing $KXTiO_2$ / K. Borodina, S. Sorokina, N. Blinova. – DOI: 10.1007 / s10973-017-6840-0 // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 131, No 1. – P. 561–566.
6. Чеклов, С. А. Тепловизионный метод контроля фазообразования в процессе СВ-синтеза / С. А. Чеклов, Д. О. Боброва, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Электронные средства и системы управления. – 2017. – № 1–2. – С. 123–125.
7. Control of dispersed-phase temperature in plasma flows by the spectral-brightness pyrometry method / A. V. Dolmatov, I. P. Gulyaev, P. Yu. Gulyaev, V. I. Jordan. – DOI:10.1088/1757-899X/110/1/012058 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110, № 1. – P. 012058.
8. Гуляев, П. Ю. Трасе-анализ дифференциальной хроноскопии волны горения СВС при высокоскоростной телевизионной регистрации / П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, В. В. Мулярец. – Текст : непосредственный // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 62–67.
9. Studies on the behavior of mixed-metal oxides: structural, electronic, and chemical properties of β -FeMoO₄ / J. A. Rodriguez [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B 104.34. – 2000. – P. 8145–8152.
10. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВС-материалов / И. В. Милюкова, А. Л. Трифонов, С. А. Ширяев, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Ползуновский альманах. – 2007. – № 3. – С. 39–41.
11. Оценка времени фазообразования в системе горения NiAl методом визуализации тепловых полей / М. П. Бороненко, А. Е. Серегин, П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова. – Текст: непосредственный // Научная визуализация. – 2015. – Т. 7, № 5. – С. 102–108.
12. Dolmatov, A. V. Investigation of structure formation in thin films by means of optical pyrometry / A. V. Dolmatov, I. V. Milyukova, P. Y. Gulyaev. – DOI:10.1088/1742-6596/1281/1/012010 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1281. – P. 012010.
13. Григорьевская, А. А. Компьютерная визуализация радиационного теплопереноса в волне горения СВС / А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – Текст: непосредственный // Ползуновский альманах. – 2019. – № 4. – С. 5–9.
14. Cui, H. Z. Influence of micropores on structural instability of the combustion wave / H. Z. Cui, A. A. Grigoryevskaya, P. Yu. Gulyaev. – Текст: непосредственный // Вестник Югорского государственного университета. – 2019. – № 4 (55). – С. 33–40.
15. Вычислительная методика расчета признаков спиновой неустойчивости СВС / А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, И. А. Шмаков. – Текст : непосредственный // Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии. – 2019. – Т. 3, № 2. – С. 82–91.