

Serkov Aleksandr Anatolievich – Doctor of Technical Sciences, professor, head of the Department Information System of NTU "KhPI", tel. (057) 707- 66 – 18 , e-mail : :saa@ kpi.kharkov.ua

Бреславец Виталий Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры Системы информации НТУ «ХПИ». тел. (057) 707 61 39, e-mail: bres123@ mail.ru

Breslavets Vitaliy Sergeevich – Candidat of Technical Sciences, docent, professor of the Department Information System of NTU "KhPI". tel. (057) 707 61 39, e-mail : bres123@ mail.ru

Яковенко Игорь Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры Системы информации НТУ «ХПИ». тел. (057) 707 66 18, e-mail: yakovenko60IV @ mail.ru

Yakovenko Igor Vladimirovich – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor, professor of Information NTU "KhPI". Tel. (057) 707 66 18, e-mail: yakovenko60IV @ mail.ru

УДК 544.323.2:544.56.1:621.762

Е. В. ЛИПЯН, О. Н. СИЗОНЕНКО, А. С. ТОРПАКОВ, А. А. ЖДАНОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ «СМЕСЬ ПОРОШКОВ Fe – Ti – УГЛЕВОДОРОДНАЯ ЖИДКОСТЬ» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

Приведен термодинамический анализ химического равновесия для смеси порошков железа и титана в среде углеводородной жидкости под воздействием высоковольтных электрических разрядов. Теоретически обоснована возможность получения карбидов и интерметаллидов из исходной смеси и определены необходимые для этого уровни температуры и давления. Полученные теоретические результаты подтверждены экспериментально при синтезе TiC, Fe₃C и Fe₂Ti.

Ключевые слова: термодинамика, энергия Гиббса, парциальное давление, высоковольтный электрический разряд, углеводородная жидкость, синтез, карбиды металлов, интерметаллиды, порошки, рентгенофазовый анализ, гетерогенные реакции, дисперсная система.

Введение. Известно, что обработка материалов концентрированными потоками энергии (КПЭ) вызывает интенсификацию физико-химических процессов в зоне их локального воздействия [1–3]. Высокая удельная энергия и быстротечность процессов приводят к формированию термодинамически неравновесных систем, в результате чего создается возможность получения высокодисперсных структур, вплоть до аморфных и наноструктур.

Высокоэнергетический комплекс физических процессов, которые сопровождают высоковольтные электрические разряды (ВЭР) в дисперсной системе «углеводородная жидкость – металлический порошок», используют для синтеза наноуглерода, диспергирования порошков металлов и синтеза их карбидов за счет действия плазменного канала, электромагнитных полей, механического воздействия ударных волн, гидротоков и объемной микрокавитации [3].

Оптимизация условий для интенсификации гетерогенных химических реакций будет зависеть от процессов, протекающих между газовой, жидкой и твердой фазами [4, 5]. Для выяснения закономерностей указанных процессов необходимы данные о фазовых равновесиях и фундаментальных термодинамических функциях соответствующих систем.

Цель данной работы – выполнить термодинамический анализ поведения дисперсной системы «смесь порошков Fe – Ti – углеводородная жидкость» при воздействии на нее ВЭР.

Методика термодинамического анализа. Извест-

но, что при ВЭР температура плазмы в канале разряда может достигать $\sim 10^4$ K, а давление ~ 1 ГПа [6]. Для оценки процессов с учетом протекания возможных реакций и образования их конечных продуктов использован термодинамический анализ равновесных процессов, который применяется в теории металлургии и сварки для прогнозирования хода реакций. При использовании данного метода допускается, что, несмотря на кратковременность процесса, высокие температуры нагрева металла и большая удельная поверхность его контакта со средой практически обеспечивают достижение термодинамического равновесия [7]. Кроме того, в работе [8] подчеркивается, что при разряде вследствие кратковременности импульсов термодинамические процессы могут рассматриваться как адиабатические.

Термодинамические расчеты основаны на значениях величин энтальпии H , энтропии S , теплоемкости C_p и энергии Гиббса G для химических веществ. Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса [9–11].

Все подсчеты по таблицам стандартных величин основаны на свойствах аддитивности G , H , S и поэтому сводятся к алгебраическому суммированию, аналогичному расчетам по закону Гесса [9–11]. Теплоемкость C_p определялась по уравнению Майера-Келли с помощью табличных данных, после чего рассчитывались значения изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS согласно закона Кирхгофа. Изменение энер-

гии Гиббса для веществ определялось по закону Гиббса-Гельмгольца с использованием полученных значений ΔH_T и ΔS_T [10, 11].

Барическая зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_p при изменении давления от величины P_0 до P для твердых веществ и жидкостей, принимая, что молярный объем $V_m(P) = \text{const}$, имеет вид:

$$\Delta G_p = \int_{P_0}^P V_m(P) dP = V_m \cdot (P - P_0) = \frac{M}{\rho} \cdot (P - P_0), \quad (1)$$

где M – молярная масса; ρ – плотность.

Для случая идеального газа:

$$\Delta G_p = \int_{P_0}^P V_m(P) dP = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура [9–12].

Расчет величины логарифма давления паров производился по формуле:

$$\lg(p) = A \cdot T^{-1} + B \cdot \lg T + C \cdot T + D, \quad (3)$$

где A, B, C, D – коэффициенты согласно [10].

Если при каждой заданной температуре T решать уравнение равновесия реакции $\Delta G = 0$ относительно давления P , то мы получим набор пар точек $(P_i - T_i)$, которые представляют собой кривую равновесия в координатах давление – температура. Во всех точках этой линии реакция находится в равновесии и, следовательно, продукты и реагенты реакции сосуществуют. Поскольку в общем случае в реакции может участвовать более одного газа, при расчетах использовались мольнодольные концентрации газов в системе. Таким образом, возможность протекания реакции будет определяться не только параметрами PT , но и соотношением газов во флюиде. Построение диаграмм состояния для веществ в газовой фазе проводилось в программе HSC Chemistry 6.

Результаты и обсуждение. В работах [3, 12] в качестве углеводородной жидкости при ВЭР обработке металлических порошков использовался керосин, который состоит из смеси жидких углеводородов (содержание углерода – от C_8 до C_{15}). В работе [13] для расчетов предлагается применять модельный аналог керосина, состоящий из десяти углеводородов разных структурных групп. Рассмотрим следующие суммарные реакции разложения составляющих модельного аналога керосина (жидкая и газовая фазы):

- 1) н-октан C_8H_{18} (ж/г) = $8C + 9H_2$ (г);
- 2) н-декан $C_{10}H_{22}$ (ж/г) = $10C + 11H_2$ (г);
- 3) н-додекан $C_{12}H_{26}$ (ж/г) = $12C + 13H_2$ (г);
- 4) н-тридекан $C_{13}H_{28}$ (ж/г) = $13C + 14H_2$ (г);
- 5) н-тетрадекан $C_{14}H_{30}$ (ж/г) = $14C + 15H_2$ (г);
- 6) н-гексадекан $C_{16}H_{34}$ (ж/г) = $16C + 17H_2$ (г);
- 7) метилциклогексан C_7H_{14} (ж/г) = $7C + 7H_2$ (г);
- 8) транс-1, 3-диметилциклопентан C_7H_{14} (ж/г) = $7C + 7H_2$ (г);
- 9) пропилбензен C_9H_{12} (ж/г) = $9C + 6H_2$ (г);
- 10) 1-метилнафтален $C_{11}H_{10}$ (ж/г) = $11C + 5H_2$ (г).

Для всех составляющих модельного аналога для вышеприведенных реакций рассчитанная величина ΔG отрицательна как при разложении жидкой, так и

из газовой фазы (см. рис. 1). При этом с повышением давления равновесие реакций смещается влево на величину $\sim (n - 1)RT \ln(P)$ (считая газы как идеальные), где n – коэффициент перед H_2 ; для реакции разложения н-октана при температуре 1000 К и давлении 5 МПа эта величина составит ~ 260 кДж/моль, а точка равновесия $\Delta G = 0$ смещается к температуре ~ 415 К. В целом же ВЭР воздействие на углеводородную среду плазменным каналом позволяет получать углерод, причем в различных фазовых состояниях.

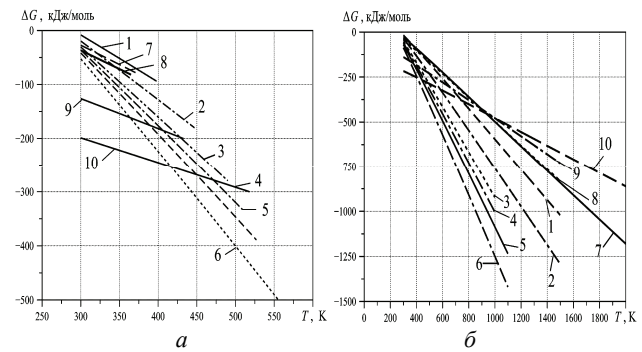


Рисунок 1 – Возможные реакции разложения составляющих модельного аналога керосина: а – в жидкой фазе; б – газовой фазе 1 – н-октан; 2 – н-декан; 3 – н-додекан; 4 – н-тридекан; 5 – н-тетрадекан; 6 – н-гексадекан; 7 – метилциклогексан; 8 – транс-1, 3-диметилциклопентан; 9 – пропилбензен; 10 – 1-метилнафтален

Результаты расчетов энергии Гиббса возможных реакций в системе «смесь порошков Fe – Ti – углеводородная жидкость» при разных температурах (рис. 2–4) показывают, что, уже начиная с температуры 300 К, возможны реакции между исходными компонентами порошковой смеси (рис. 2) с образованием интерметаллидов $FeTi$ и Fe_2Ti . Однако с ростом температуры до $T = 2289,9$ К для реакции $Fe + Ti \rightarrow FeTi$ и до $2524,9$ К для $2Fe + Ti \rightarrow Fe_2Ti$ их прохождение становится термодинамически невозможным, так как энергия Гиббса $\Delta G > 0$.

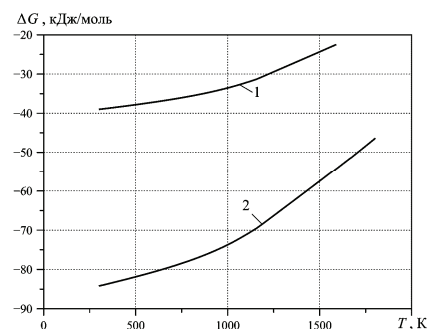


Рисунок 2 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций между исходными компонентами порошковой смеси: 1 – $Fe + Ti \rightarrow FeTi$; 2 – $2Fe + Ti \rightarrow Fe_2Ti$

При реакциях между веществами, образованными в результате разложения углеводородной жидкости и исходными компонентами, возможно образование карбидов и гидридов металлов, а именно: TiC , Fe_3C , TiH_2 (см. рис. 3). Реакция образования карбида титана $Ti + C \rightarrow TiC$ термодинамически разрешена во всем

диапазоне рассматриваемых температур. Образование карбида железа $C + 3Fe \rightarrow Fe_3C$ становится возможным при температуре от 1064,4 К до температуры ~ 1500 К – начала разложения цементита Fe_3C , а также возможно прохождение обратимой реакции образования-разложения вплоть до температуры 2131,6 К. Реакция образования дигидрида титана $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2$ проходит до температуры 1048,4 К, когда становится термодинамически невозможной и начинается обратный процесс разложения на титан и водород в случае отсутствия соседствующих продуктов предыдущих реакций.

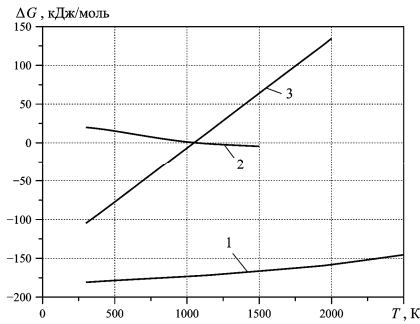


Рисунок 3 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций между веществами, образованными при разложении углеводородной жидкости и исходными компонентами: 1 – $Ti + C \rightarrow TiC$; 2 – $C + 3Fe \rightarrow Fe_3C$; 3 – $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2$

При прохождении гетерофазных реакций между образованными продуктами предыдущих реакций возможно как образование интерметаллидов и карбидов металлов, так и разложение на исходные компоненты (см. рис. 4). Ограничиваются данные реакции температурами разложения интерметаллидов и карбида железа.

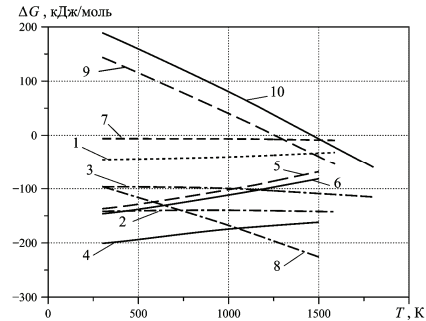


Рисунок 4 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций между образованными продуктами предыдущих реакций: 1 – $FeTi + Fe \rightarrow Fe_2Ti$; 2 – $FeTi + C \rightarrow Fe + TiC$; 3 – $Fe_2Ti + C \rightarrow 2Fe + TiC$; 4 – $Fe_3C + Ti \rightarrow 3Fe + TiC$; 5 – $Fe_3C + 3Ti \rightarrow C + 3FeTi$; 6 – $Fe_3C + 1,5Ti \rightarrow C + 1,5Fe_2Ti$; 7 – $2FeTi \rightarrow Ti + Fe_2Ti$; 8 – $TiH_2 + Fe_3C \rightarrow TiC + 3Fe + H_2$; 9 – $TiH_2 + FeTi \rightarrow 2Ti + Fe + H_2$; 10 – $TiH_2 + Fe_2Ti \rightarrow 2Ti + 2Fe + H_2$

Вероятность прохождения реакции образования Fe_3C и $FeTi$ (см. табл. 1) многократно возрастает при участии в реакции газообразных компонентов.

Таблица 1 – Возможные реакции в системе Fe – Ti – C с газовой фазой одного из компонентов

№ реакции	Реакции	ΔG , кДж/моль			
		$T = 298,15$ К	$T = 900$ К	$T = 1700$ К	$T = 3500$ К
Реакции с участием твердого Ti					
1	$FeTi + Fe(r) \rightarrow Fe_2Ti$	-23,7	-18,3	-11,4	3,3
2	$FeTi \rightarrow Fe(r) + Ti$	23,3	17,9	10,8	-5,4
3	$FeTi + C(r) \rightarrow Fe(r) + TiC$	-25,3	-24,98	-24,2	-22,1
4	$Fe_2Ti \rightarrow 2Fe(r) + Ti$	47,0	36,2	22,2	-8,7
5	$Fe_2Ti + C(r) \rightarrow 2Fe(r) + TiC$	-1,6	-6,7	-12,9	-25,4
6	$Ti + C(r) \rightarrow TiC$	-48,7	-42,9	-35,0	-16,7
Реакции с участием твердого C					
7	$C + 3Fe(r) \rightarrow Fe_3C$	-62,2	-47,6	-29,3	9,3
8	$C + Ti(r) \rightarrow TiC$	-34,8	-29,4	-22,5	-7,9
9	$Fe_3C + Ti(r) \rightarrow 3Fe(r) + TiC$	27,4	18,2	6,8	-17,3
Реакции с участием твердого Fe					
10	$3Fe + C(r) \rightarrow Fe_3C$	-37,2	-32,7	-26,1	-7,3
11	$Fe + Ti(r) \rightarrow FeTi$	-26,7	-21,4	-14,3	2,1
12	$2Fe + Ti(r) \rightarrow Fe_2Ti$	-29,3	-23,8	-16,1	3,1
13	$0,333Fe_3C + Ti(r) \rightarrow 0,333C(r) + FeTi$	-14,3	-10,5	-5,7	4,6
14	$0,667Fe_3C + Ti(r) \rightarrow 0,667C(r) + Fe_2Ti$	-4,5	-1,97	1,3	8,0
15	$2FeTi \rightarrow Ti(r) + Fe_2Ti$	24,2	19,1	12,6	-1,1

Давление паров элементов значительно меняется с повышением температуры; так, если при температуре 1670 К для титана и железа указанная величина составляет $2,61 \cdot 10^{-7}$ Па и $4,72 \cdot 10^{-5}$ Па соответственно, при 1800 К – $2,78 \cdot 10^{-6}$ Па и $3,46 \cdot 10^{-4}$ Па (основная масса металла находится в твердом состоянии), то при 2000 К – $5,65 \cdot 10^{-5}$ Па и $1,32 \cdot 10^2$ Па, при 3000 К – $0,375$ и $2,97 \cdot 10^7$ Па (основная масса металлов в жидком состоянии). Скорость испарения с поверхно-

сти возрастает от величин $6,12 \cdot 10^{-9}$ г/(с · см²) для титана и $1,19 \cdot 10^{-6}$ г/(с · см²) для железа при 1670 К до $6,56 \cdot 10^{-3}$ г/(с · см²) и $5,61 \cdot 10^5$ г/(с · см²) соответственно при 3000 К.

Для оценки влияния давления на вероятность протекания реакций были построены диаграммы равновесия в системе Fe – Ti – C при разных температурах (см. рис. 5–7), которые позволяют определить, какая фаза образуется при заданных значениях темпе-

ратуры и давления паров двух элементов, взаимодействующих с третьим, находящимся в конденсированном состоянии.

Для температуры среды до $T = 900$ К при взаимодействии в системе Ti – газообразные Fe и C появляется возможность образования карбида титана TiC (см. рис. 5, а). Причем при неравновесном давлении компонентов в газовой фазе вероятность образования фаз изменяется. При сохранении давления паров Fe на уровне $p_{Fe(r)} = 10^3$ Па стабильной образующейся фазой будет уже TiC, которая будет сохраняться также при равных парциальных давлениях $p_{Fe(r)} = p_{C(r)} = 10^{12}$ Па.

Для системы C – газообразные Fe и Ti при температуре $T = 900$ К (см. рис. 6, а) появляется возможность образования карбида титана TiC при значительно большем (на несколько порядков) парциальном давлении паров титана, однако при $p_{Fe(r)} = p_{Ti(r)}$ сохраняется стабильность образования карбида железа Fe_3C .

Для температуры $T = 900$ К в системе Fe – газообразные C и Ti (см. рис. 7, а) имеется небольшая область существования карбида железа при малых значениях парциального давления для паров титана и значительных для паров углерода, однако стабильность области FeTi при равных парциальных давлениях $p_{C(r)} = p_{Ti(r)}$ также сохраняется.

При дальнейшем повышении температуры до $T = 1700$ К в системе Ti – газообразные Fe и C (см. рис. 5, б) сохраняется стабильность соединений, описанная выше.

Для системы C – газообразные Fe и Ti повышение температуры до $T = 1700$ К (см. рис. 6, б) расширяет область существования карбида титана TiC, при этом появляется возможность его образования даже при равных уровнях парциальных давлений вплоть до порядка $p_{Fe(r)} = p_{Ti(r)} = 10^4$ Па либо при уровне давления паров железа ниже $p_{Fe(r)} = 10^7$ Па.

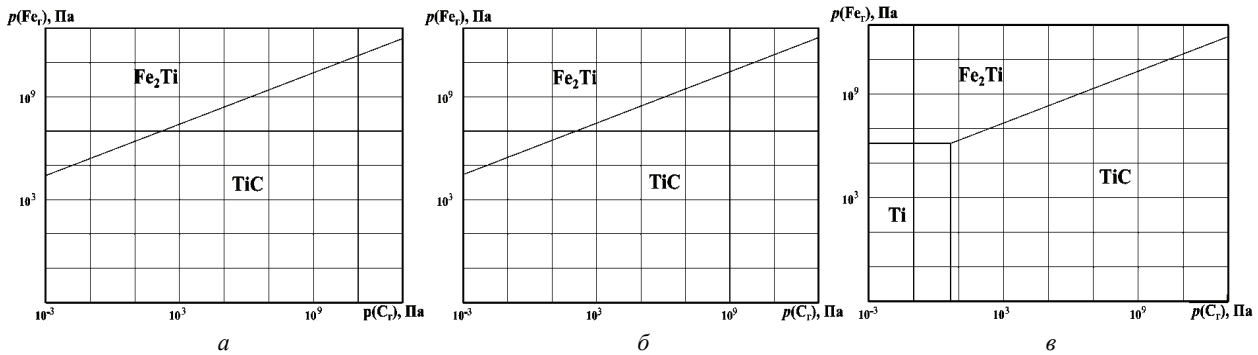


Рисунок 5 – Диаграммы равновесия системы Fe – Ti – C при реакциях с участием газовой фазы для твердого Ti при температурах: а – 900 К; б – 1700 К; в – 3500 К

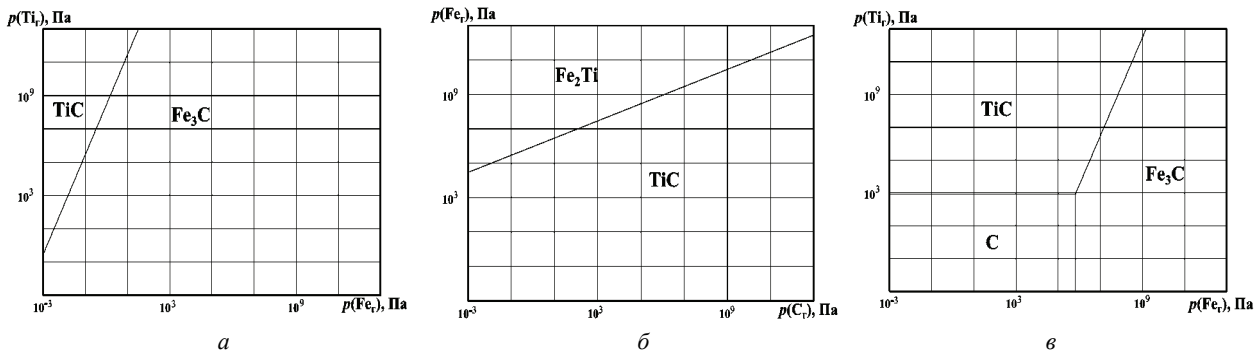


Рисунок 6 – Диаграммы равновесия системы Fe – Ti – C при реакциях с участием газовой фазы для твердого C при температурах: а – 900 К; б – 1700 К; в – 3500 К

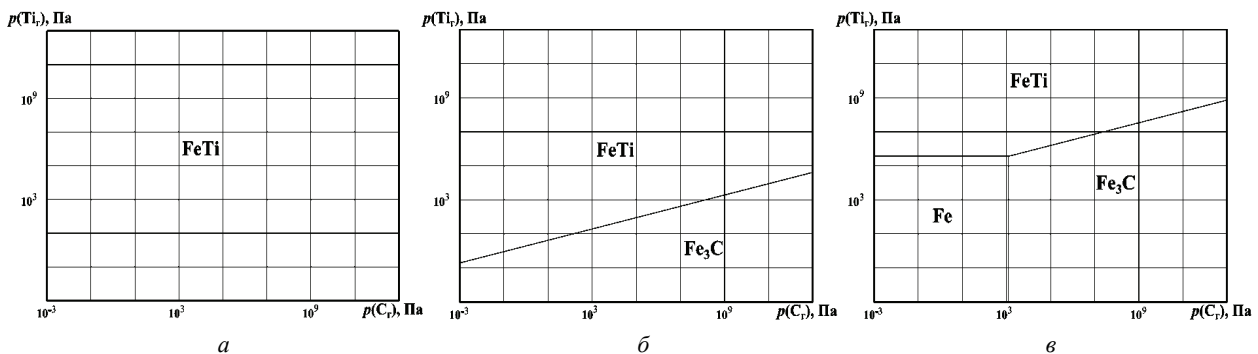


Рисунок 7 – Диаграммы равновесия системы Fe– Ti– C при реакциях с участием газовой фазы для твердого Fe при температурах: а – 900 К; б – 1700 К; в – 3500 К

Также при повышении температуры до $T = 1700$ К в системе С – газообразные Fe и Ti (см. рис. 6, б) значительно расширяется область существования Fe_3C , который образуется при соблюдении условий: либо парциальное давление титана, ниже уровня $p_{Ti(r)} = 10^{-1}$ Па, либо давление в системе не превышает $p_{Fe(r)} = 10^7$ Па.

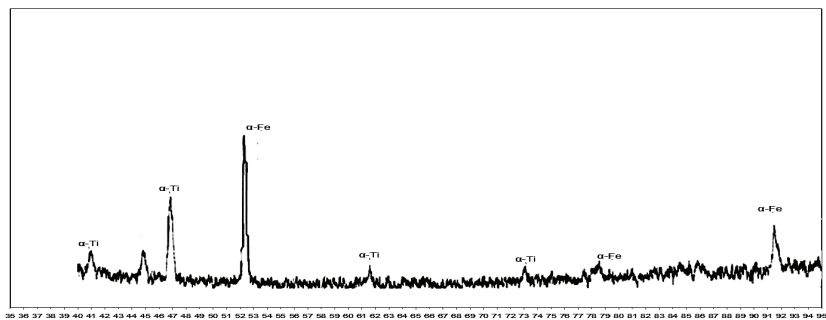
При больших значениях температуры ($T = 3500$ К) возникают области существования чистых конденсированных компонентов при низких уровнях давления – титана в системе Ti – Fe(r) – C(r) (см. рис. 5, в) при парциальных давлениях, не превышающих $p_{Fe(r)} = 10^4$ Па, $p_{C(r)} = 10^0$ Па, углерода в системе С – Ti(r) – Fe(r) (см. рис. 6, в) при парциальных давлениях, не превышающих $p_{Ti(r)} = 10^3$ Па, $p_{Fe(r)} = 10^4$ Па, и железа в системе Fe – Ti(r) – C(r) (см. рис. 7, в) при парциальных давлениях, не превышающих $p_{Ti(r)} = 10^5$ Па, $p_{C(r)} = 10^3$ Па. При равных уровнях парциальных давлений будут существовать следующие области:

1) в системе Ti – Fe(r) – C(r) до $p = 10^0$ Па – область Ti, от $p = 10^0$ Па до $p = 10^{11}$ Па – область TiC и при более высоких давлениях Fe_2Ti ;

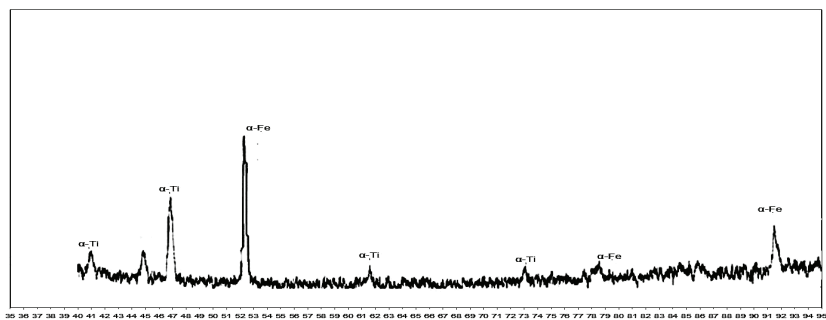
2) в системе С – Ti(r) – Fe(r) до $p = 10^3$ Па – область С, от $p = 10^3$ Па до $p = 10^7$ Па – область TiC, при давлениях, превышающих $p = 10^7$ Па – область Fe_3C ;

3) в системе Fe – Ti(r) – C(r) до $p = 10^3$ Па – область Fe, выше $p = 10^3$ Па и до $p = 10^7$ Па – область Fe_3C и выше $p = 10^7$ Па – область FeTi.

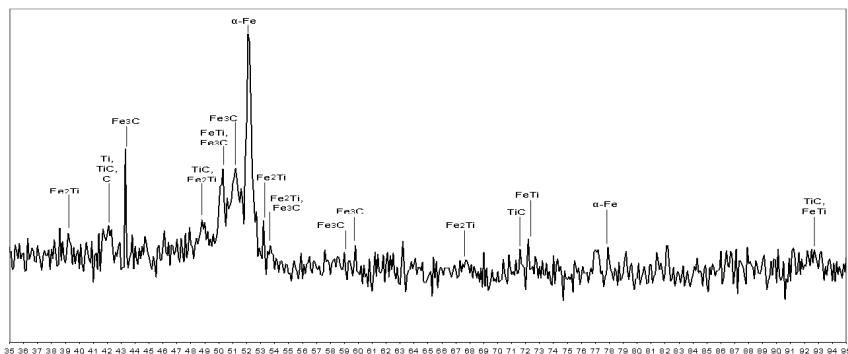
Таким образом, анализируя диаграммы состояния системы Fe–Ti–C с участием двух газообразных фаз и одной конденсированной при повышенных температурах (выше 3500 К), можно сделать вывод о том, что для образования соединений из компонентов системы необходимо соблюдение условий, при которых давление газа не должно быть меньшим, чем $p = 10^7$ Па, причем с повышением температуры системы необходимо повышать давление в ней.



а



б



в

Рисунок 8 – Рентгенограммы смеси порошков 80 % Fe + 20 % Ti (по массе): а – в исходном состоянии; б – после ВЭР обработки при $W_1 = 1$ кДж, $W_{уд} = 40$ МДж/кг; в – при $W_1 = 4$ кДж, $W_{уд} = 40$ МДж/кг

Для определения роли водорода, образуемого при разложении углеводородной жидкости, рассмотрим тройную систему Ti – C – H (как составную часть системы Fe – Ti + углеводородная жидкость), в которой твердофазный титан взаимодействует с газообразными углеродом и водородом.

Результаты расчетов показывают, что реакция $Ti + C(g) \rightarrow TiC$ возможна во всем диапазоне температур. Температура равновесия реакции $Ti + H_2(g) \rightarrow TiH_2$ равна 1048,4 К, выше которой при стандартном давлении она проходить не может. Причем реакция $TiC + H_2(g) \rightarrow C(g) + TiH_2$ термодинамически запрещена в прямом направлении и может идти только в обратном с образованием карбида титана и водорода из образующегося дигидрида титана.

Таким образом, в рассматриваемой системе практически наиболее вероятным является получение карбида титана TiC.

Экспериментальные исследования. Внутренняя температура плазмы в канале разряда, которая достигает $\sim 10^4$ К, слабо зависит от величины энергии и времени ее выделения. Энергия, выделившаяся в канале разряда, идет в основном на нагрев вещества в канале разряда и на работу расширения канала над окружающей жидкостью. При этом оказывается, что энергия, идущая на нагрев вещества, сосредоточена в основной, сравнительно однородно прогретой части канала, в то время, как энергия, запасенная в тонком переходном слое от плазмы к жидкости, относительно невелика. Его толщина δ может быть оценена как:

$$\delta \sim 2\sqrt{\chi \cdot t}, \quad (4)$$

где χ – коэффициент температуропроводности; t – длительность первого полупериода разряда [6].

Таким образом, для разрядов в керосине толщина переходного слоя составляет микроны (например, для температуры 900 К и давления 4 МПа $\chi = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, при $t = 5 \text{ мкс}$ толщина слоя $\delta \approx 1,85 \text{ мкм}$), что является вполне достаточным для корректности оценок процессов, проходящих в данной области.

В работе [3] было проведено математическое моделирование процессов, происходящих при ВЭР в дисперсной системе «порошок – углеводородная жидкость» и выполнен теоретический анализ значений пиковых давлений и температур в канале разряда и на стенке камеры. Расчеты показали, что во всех исследуемых режимах температура внутриканальной области составляет от $2 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ К, давление в канале разряда – от $0,5 \cdot 10^9$ до $1,5 \cdot 10^9$ Па, а на стенке камеры – от $1 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^8$ Па. Термодинамический анализ, приведенный выше, показал, что при таких значениях температуры и давления возможно прохождение реакций между компонентами порошковой смеси и продуктами разложения углеводородной жидкости в результате деструкции углеводородных цепочек под действием плазменного канала разряда.

Оценка корректности проведенных теоретических расчетов была выполнена при ВЭР обработке смеси порошков 80 % Fe + 20 % Ti (по массе) на двух режимах, отличающихся запасаемой энергией

$W_1 = 1 \text{ кДж}$ и $W_1 = 4 \text{ кДж}$ при одинаковой удельной энергии обработки $W_{уд} = 40 \text{ МДж/кг}$.

Рентгенограммы, представленные на рис. 8, свидетельствуют, что при ВЭР обработке порошков в диапазоне исследуемых параметров происходит взаимодействие между компонентами порошковой смеси и наноуглеродом, в результате чего образуются карбиды TiC и Fe₃C и интерметаллид Fe₂Ti. Активный наноуглерод под действием волн сжатия-растяжения может проникать как в структуру порошка (с образованием TiC и Fe₃C), так и распределяться на его поверхности, активируя его. Отмечается существенное уменьшение интенсивности всех дифракционных максимумов и значительное их расширение, что может быть связано с диспергированием частиц порошка, неомогенностью обработанных порошков, увеличением микронапряжений в частицах, вызванных структурными искажениями и дефектами в кристаллических решетках [14].

Выводы. Проведен термодинамический анализ поведения дисперсной системы «смесь металлических порошков – углеводородная жидкость» при воздействии на нее ВЭР.

Теоретически обоснована возможность деструкции углеводородной жидкости на наноуглерод и водород плазменным каналом ВЭР и возможность прохождения реакций между компонентами порошковой смеси и продуктами разложения углеводородной жидкости, установлены параметры, при которых возможны указанные химические реакции – уровни температуры и давления.

В результате термодинамического анализа установлено, что в результате реакции титана с газообразными углеродом и железом при температуре 300 К образуется Fe₂Ti; при взаимодействии железа и титана, находящихся в газовой фазе, с конденсированным углеродом – Fe₃C; при взаимодействии титана и углерода, находящихся в газовой фазе, с конденсированным железом – FeTi; в твердой фазе образование карбидов и интерметаллидов возможно при температуре, превышающей ~ 1100 К; карбид титана может образовываться из любых фаз при реакции двухкомпонентной системы Ti + C, начиная от температур 300 К, но в случае трехкомпонентной системы с двумя газообразными реагентами необходим нагрев и повышение парциального давления газовой фазы от 10^3 до 10^7 Па при 3500 К в системах «конденсированный C – газообразные Fe и Ti» и «конденсированный Ti – газообразные Fe и C».

Корректность термодинамического анализа подтверждена рентгенофазовым анализом порошковой смеси Fe – Ti – C после ВЭР воздействия – установлен синтез карбидов TiC, Fe₃C и интерметаллида Fe₂Ti.

Полученные данные позволили выявить закономерности процессов, происходящих при ВЭР обработке порошков металлов в углеводородной жидкости, благодаря чему открываются возможности выполнять рациональное проектирование реакторов и технологических приемов ВЭР обработки порошков с целью получения шихты для производства материала

лов, дисперсно-упрочненных карбидами металлов.

С точки зрения технологии интенсификации прохождения химических реакций (без учета фактора размера реагирующих частиц) более выгодным является осуществление большого числа микроплазменных каналов по сравнению с одним большим каналом.

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта НАН Украины научно-исследовательских работ молодых ученых в 2015 г. (тема № П-18-15, № ГР 0115U003864).

Список литературы: 1. Булычев С. И. Теоретические основы обработки концентрированными потоками энергии / С. И. Булычев. – М.: МГИУ, 2008. – 148 с. 2. Скороход В. В. Физико-химическая кинетика в наноструктурных системах / В. В. Скороход, И. В. Уварова, А. В. Разуля. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с. 3. Сизоненко О. Н. Влияние электроразрядного воздействия на композицию порошков Fe–Ti–B₄C / О. Н. Сизоненко, Г. А. Баглюк, А. А. Мамонова [и др.] // Наукові нотатки: міжвузівський зб. (за галузями знань «Машинобудування та металообробка», «Інженерна механіка», «Металургія та матеріалознавство»). – Луцьк: ЛНТУ, 2011. – Вип. 31. – С. 333–343. 4. Бацанов С. С. Химические реакции под действием ударного сжатия / С. С. Бацанов // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах: сб. науч. тр. / отв. ред. Ф. И. Дубовицкий. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978. – С. 126–131. 5. Трофимов В. С. О возможности ускорения реакции и диффузии в ударном фронте детонации / В. С. Трофимов // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах: сб. науч. тр. / отв. ред. Ф. И. Дубовицкий. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978. – С. 11–16. 6. Наугольных К. А. Электрические разряды в воде / К. А. Наугольных, Н. А. Рой. – М.: Наука, 1971. – 155 с. 7. Коновалов А. В. Теория сварочных процессов: учеб. для вузов / А. В. Коновалов, А. С. Куркин, Э. Л. Макаров и др.; под ред. В. М. Неровного. – М.: МГТУ, 2007. – 752 с. 8. Лазаренко Б. Р. Современный уровень развития электроискровой обработки металлов и некоторые научные проблемы в этой области / Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко // Электроискровая обработка металлов. – М.: АН СССР, 1957. – Вып. 1. – С. 9–37. 9. Булатов Н. К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н. К. Булатов, А. Б. Лундин. – М.: Химия, 1984. – 336 с. 10. Верятин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / У. Д. Верятин, В. П. Машищев, Н. Г. Рябцев и др.; под ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с. 11. HSC Chemistry. Pdf download centre / HSC Chemistry. – Режим доступа:

<http://www.hsc-chemistry.net/download.htm>. – Дата обращения: 15 октября 2015. 12. Пат. 97890 Украина, МПК (2012.01) C01B 31/30 (2006.01), B01J 3/06 (2006.01), B22F 9/14 (2006.01), B82B 3/00. Спосіб одержання карбідів металів перехідної групи / Сизоненко О. М., Тафтій Е. І., Райченко О. І. та ін.; заявник і патенто власник Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України. – № a201011723; заявл. 01.10.10; опубл. 26.03.12, Бюл. № 6. – 6 с. 13. Zhong F. Q. Heat Transfer of Aviation Kerosene at Supercritical Conditions / F. Q. Zhong, X. J. Fan, G. Yu [et al.] // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. – 2009. – № 23(3). – P. 543–550. 14. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, Ю. А. Иванов, Л. Н. Рапторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Bibliography (transliterated): 1. Bulychev, S. I. Teoreticheskie osnovy obrabotki koncentrirovannymi potokami jenergii. Moscow: MGIIU, 2008. Print. 2. Skorokhod, V. V., I. V. Uvarova and A. V. Razulya. Fizyko-khimichna kinetyka v nanostrukturnykh systemakh. Kyiv: Akademperiodyka, 2001. Print. 3. Sizonenko, O. N., et al. "Vlijanie jelektrozrazjadnogo vozdejstvija na kompoziciju poroshkov Fe–Ti–B₄C." Naukovi notatky. No. 31. 2011. 333–343. Print. 4. Bacanov, S. S. "Himicheskie reakcii pod dejstviem udarnogo szhatija." Detonacija. Kriticheskie javlenija. Fiziko-himicheskie prevrashhenija v udarnykh volnah. Ed. F. I. Dubovickij. Chernogolovka: OIHF AN SSSR, 1978. 126–131. Print. 5. Trofimov, V. S. "O vozmozhnosti uskorenija reakcii i diffuzii v udarnom fronte detonacii." Detonacija. Kriticheskie javlenija. Fiziko-himicheskie prevrashhenija v udarnykh volnah. Ed. F. I. Dubovickij. Chernogolovka: OIHF AN SSSR, 1978. 11–16. Print. 6. Naugol'nyh, K. A., and N. A. Roj. Jelektricheskie razrjady v vode. Moscow: Nauka, 1971. Print. 7. Konovalov, A. V., et al. Teorija svarochnyh processov. Ed. V. M. Nerovnyj. Moscow: MGIIU, 2007. Print. 8. Lazarenko, B. R., and N. I. Lazarenko. "Sovremennyj uroven' razvitiija jelektroiskrovoj obrabotki metallov i nekotorye nauchnye problemy v jetoj oblasti." Jelektroiskrovaja obrabotka metallov. No. 1. 1957. 9–37. Print. 9. Bulatov, N. K., and A. B. Lundin. Termodinamika neobratimyh fiziko-himicheskih processov. Moscow: Himija, 1984. Print. 10. Verjatin, U. D., et al. Termodinamicheskie svojstva neorganicheskikh veshhestv. Ed. A. P. Zefirov. Moscow: Atomizdat, 1965. Print. 11. HSC Chemistry. "Pdf download centre." Web. 15 October 2015 <<http://www.hsc-chemistry.net/download.htm>>. 12. Syzonenko, O. M., et al. "Process for the preparation of metal carbides of transition group." Patent of Ukraine 97890. 26 March 2012. Print. 13. Zhong, F. Q., et al. "Heat Transfer of Aviation Kerosene at Supercritical Conditions." Journal of Thermophysics and Heat Transfer. No. 23. 2011. 543–550. Print. 14. Umanskiy, Ja. S., et al. Kristallografija, rentgenografija i jelektronnaja mikroskopija. Moscow: Metallurgija, 1982. Print.

Поступила (received) 15.10.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Липян Евгений Васильевич – Інститут імпульсних процесів і технологій Національної академії наук України, г. Николаев, младший научный сотрудник; тел.: (093) 592-90-45; e-mail: lypian@ukr.net.

Lypian Yevhen Vasylovych – Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Mykolaiv, Research Assistant; tel.: (093) 592-90-45; e-mail: lypian@ukr.net.

Сизоненко Ольга Николаевна – доктор технических наук, профессор, Институт импульсных процессов и технологий Национальной академии наук Украины, г. Николаев, ведущий научный сотрудник; тел.: (066) 341-08-89; e-mail: sizonenko43@rambler.ru.

Syzonenko Olha Mykolayivna – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Mykolaiv, Leading Researcher; tel.: (066) 341-08-89; e-mail: sizonenko43@rambler.ru.

Торпакон Андрей Сергеевич – Інститут імпульсних процесів і технологій Національної академії наук України, г. Николаев, младший научный сотрудник; тел.: (093) 846-93-58; e-mail: torpakov@gmail.com.

Torpakov Andriy Serhiyovych – Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Mykolaiv, Research Assistant; tel.: (093) 846-93-58; e-mail: torpakov@gmail.com.

Жданов Александр Александрович – кандидат технических наук, Институт импульсных процессов и технологий Национальной академии наук Украины, г. Николаев, инженер; тел.: (067) 385 37 68; e-mail: reyh33@yandex.ru.

Zhdanov Oleksandr Oleksandrovych – Candidate of Technical Sciences (PhD), Institute of Pulse Processes and Technologies of the National Academy of Sciences of Ukraine, Mykolaiv, engineer; tel.: (067) 385-37-68; e-mail: reyh33@yandex.ru.