

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ

Коллективная монография

Москва

2018

УДК 661.9
ББК 24.54

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ

Под общей редакцией академика С.М. Алдошина
и чл.-корр. РАН М.И. Алымова

Редакционная коллегия:
академик С.М. Алдошин,
чл.-корр. РАН М.И. Алымов,
проф. В.С. Арутюнов,
проф. А.Л. Максимов,
проф. З.А. Мансуров,
д. т. н. В.Н. Санин,
к. х. н. И.В. Седов

Технический редактор: Л.С. Фокеева

ISBN 978-5-907036-38-3
DOI: 10.31857/S9785907036383000025

© Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем хими-
ческой физики Российской академии наук
(ИПХФ РАН), 2018

Монография посвящена памяти выдающихся отечественных ученых, внесших большой вклад в науку о горении и развитие ее технологических приложений, основоположника метода СВС, академика Александра Григорьевича Мержанова и создателя ряда уникальных технологий получения синтез-газа на основе процессов парциального окисления (горения) природного газа Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, профессора Юлия Абрамовича Колбановского.

Александр Григорьевич Мержанов (27.11.1931–31.07.2013) родился 27 ноября 1931 г. в Ростове-на-Дону. После окончания в 1954 г. физико-математического факультета Ростовского государственного университета по специальности «Физика сегнетоэлектриков» был распределен на завод в Ереван. Но работа инженера на заводе не привлекла молодого специалиста, ему хотелось проявить себя в науке. На свой страх и риск он приезжает в Москву и обращается в отдел молодых специалистов управления кадров президиума АН СССР. Ему повезло: в октябре 1954 г. он получает направление в один из лучших институтов Академии наук - Институт химической физики, который на многие годы стал его альма-матер. За короткий срок ему удалось выполнить ряд работ по теории теплового взрыва и механизму горения конденсированных систем. В 1959 г. А.Г. Мержанов защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Исследование теплового взрыва конденсированных систем», а в 1967 г. - докторскую диссертацию на тему: «Тепловая теория процессов горения и взрыва в конденсированных средах». Эти работы были очень важны для разработки технологии крупных зарядов взрывчатых веществ. Они обратили внимание на автора как на яркого представителя молодой плеяды школы нобелевского лауреата академика Н.Н. Семенова.

В 1960 г. под руководством А.Г. Мержанова была организована Лаборатория воспламенения и перехода горения в детонацию, которая быстро превратилась в мощное научное подразделение. В 1967 г. в этой лаборатории А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро было открыто новое явление «твердопламенного горения». Александр Григорьевич прозорливо оценил масштабы и перспективы этого открытия как основы новой экономичной технологии получения неорганических соединений и композиционных материалов, названной им самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Он сформулировал основные задачи, идеи и подходы фундаментальной теории СВС, названной им структурной макрокинетикой. В результате решения задач управления процессом структурообразования СВС-продуктов были определены технологические возможности СВС, созданы производственная и материаловедческая базы новой технологии.

Академик А.Г. Мержанов на протяжении многих лет возглавлял Научный совет по горению. Его деятельность на этом посту способствовала развитию теории горения, основы которой были заложены в 20-30 годах Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк-Каменецким и другими выдающимися российскими учеными. Благодаря потрясающей научной интуиции и широте мышления Александра Григорьевича существенно расширилась область применения теории горения, появились новые перспективные концепции ее развития.

Одним из основных результатов активной творческой и организационной деятельности А.Г. Мержанова является создание научной школы, в которой выросло уже несколько поколений докторов и кандидатов наук. Развитие этой школы напоминает механизм цепных химических реакций, поскольку постоянно появляются все новые и новые ученики его учеников. Особенность школы - редкое сочетание фундаментальных научных ис-

следований с разработкой их практических технологических приложений. Многие ученики А.Г. Мержанова сами стали лидерами и крупными специалистами в различных областях химии, физики, механики, катализа, химической кинетики, материаловедения. В нескольких институтах страны им были организованы кафедры и научно-учебные центры.

Достижения научной школы А.Г. Мержанова привели к необходимости создания отдельного института в составе Академии наук. Благодаря его организационным усилиям в Ногинском научном Центре в г. Черноголовка в 1986 г. появился Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН), в последствии названный его именем.

Юлий Абрамович Колбановский (10.10.1924–07.12.2017), видный ученый в области физической и технической химии, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор.

Родился 10 октября 1924 года в Москве. В молодости был активным комсомольцем, в первые месяцы Великой Отечественной войны принимал участие в сооружении оборонительных рубежей на подступах к Москве, потом работал на номерном оборонном заводе. С лета 1943 года по 1945 год Юлий Абрамович воевал в составе действующей армии, вышел в отставку в звании инженера-капитана, был награжден боевыми орденами и медалями.

После окончания химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова в 1952 году Юлий Абрамович приступил к работе в Институте нефтехимического синтеза РАН (в те годы – Институт нефти АН СССР). За 65 лет Ю.А. Колбановский прошел путь от младшего до главного научного сотрудника. В 1976 году Ю.А. Колбановский организовал и возглавил лабораторию физико-химии импульсных процессов, не имеющую аналогов в России и за рубежом. В этой лаборатории, которой он руководил в течение 16 лет, был проведен комплекс обширных исследований химических реакций в условиях импульсного сжатия. На уникальной установке адиабатического сжатия методом кинетической спектроскопии впервые были зарегистрированы короткоживущие интермедиаты термических превращений перфторолефинов – бирадикалоиды, изомерные низшим перфторолефинам. Были открыты новые реакции: экструзии карбенов из бирадикалоидов и внедрение карбенов в них; образование бирадикалов при присоединении бирадикалоидов по двойной связи; образование бирадикалоидов при рекомбинации карбенов и обратная реакция образования карбенов при распаде бирадикалоидов. Ю.А. Колбановским была сформулирована общая радикально-карбеновая концепция механизма пиролиза фторолефинов. Одновременно с этим проводились исследования в области технологического горения. Им разработаны физико-химические основы использования химических реакторов на базе жидкостного ракетного двигателя для бездиоксинового уничтожения методом сжигания супертоксичных соединений и токсичных отходов, под его руководством в испытаниях реальных объектов получены результаты, превосходящие необходимый уровень конверсии токсичного соединения 0,999999. При активном участии Ю.А. Колбановского была продемонстрирована возможность промышленного получения синтез-газа методом частичного окисления (горения) природного газа в крупномасштабных химических реакторах на базе энергетических установок.

Юлий Абрамович – автор около 300 печатных трудов, в том числе соавтор трех монографий; его изобретения запатентованы в России и за рубежом. Среди учеников Ю.А. Колбановского 2 доктора и 17 кандидатов наук.

Долгие годы Юлий Абрамович входил в состав Ученого совета ИНХС РАН, был членом редакционных коллегий журналов «Химическая физика» и «Горение и взрыв» (с момента основания), а также журнала «Нефтехимия». В ИНХС РАН Ю.А. Колбановский возглавлял Ученый совет по присуждению кандидатских диссертаций и был членом Диссертационного совета по присуждению докторских диссертаций. Многие диссертанты запомнили его как доброжелательного и вместе с тем строгого оппонента.

Труды Ю.А. Колбановского были отмечены Премией РАН по технической химии им. акад. В.Н. Ипатьева в 2000 г. за лучшие работы в области технической химии и Премией Правительства Российской Федерации за цикл работ по разработке и промышленному применению новых технологий быстрых химических процессов в турбулентном режиме за 2005 г, орденом Дружбы в 2005 г. и орденом Почета в 2014 г. В 2009 г. Ю.А. Колбановский был награжден Почетной грамотой Совета Федерации Федерального собрания РФ.

Профессор Ю.А. Колбановский является гордостью и славой отечественной науки.

Предисловие

Технологическое горение: уникальные возможности получения химических продуктов и материалов

Горение является старейшим в истории цивилизации технологическим процессом. И вплоть до наших дней остается важнейшей из промышленных технологий. Около десяти тысяч лет тому назад люди начали использовать горение не только для обогрева и приготовления пищи, но и в технологических процессах гончарного производства, изготовления стекла, выплавки металлов. С тех пор технологические процессы на основе горения неизменно играют ведущую роль в мировой энергетике и экономике. А сфера их технологического применения постоянно расширяется. Благодаря огромной роли процессов горения в мировой энергетике (на их долю сейчас приходится более 85% производимой в мире энергии) и их абсолютному доминированию в такой важнейшей сфере, как транспорт, интерес к механизму процессов горения неуклонно растет.

Но горение не только способно обеспечивать высокую плотность потока энергии, необходимую для мощных современных энергоустановок и высокоскоростных транспортных средств. Благодаря высокому энергосодержанию и высокой концентрации химически активных продуктов горение создает уникальную химическую среду, в которой могут протекать процессы, невозможные в других условиях. Поэтому по мере успехов в изучении механизма, а также микро- и макрокинетики высокотемпературных процессов, протекающих как в газовых, так и конденсированных средах, открываются все новые возможности в использовании процессов горения непосредственно для получения различных продуктов и материалов, в том числе обладающих уникальными свойствами.

Уже давно в качестве перспективного научно-технологического направления оформилась такая область технологического горения, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), позволяющий получать материалы, обладающие уникальными свойствами, наноматериалы, сверхвысокотемпературную керамику. Растет интерес к исследованиям, направленным на эффективное использование процессов технологического горения в химической переработке природного газа и получении таких базовых продуктов газохимии, как синтез-газ, водород, ацетилен, легкие олефины.

Необходимо отметить, что отечественные специалисты были пионерами в исследовании и практическом использовании процессов технологического горения для синтеза новых материалов. Ярким тому примером может служить открытие мирового уровня, сделанное в 1967 году в Научном центре АН СССР в г. Черноголовке Московской области и получившее название «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» (Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.). На основе этого открытия был создан метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – химический процесс, протекающий с выделением тепла в режиме распространения волны горения и приводящий к получению (син-

тезу) практически востребованных продуктов. основополагающие работы в области СВС были выполнены школой академика Александра Григорьевича Мержанова, основателя Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН). Эти работы дали мощный импульс теоретическим и экспериментальным исследованиям и привели к созданию ряда новых экономических ресурсо- и энергосберегающих технологий получения порошков тугоплавких соединений, технической керамики, жаростойких изделий и покрытий, применяемых в авиационной и аэрокосмической промышленности, машиностроении и других областях. В настоящее время во всем мире признано, что структурная макрокинетика и СВС – научные направления, созданные в России. Они прошли путь от открытия до промышленного использования в различных отраслях, по которому последовали специалисты более 50 стран мира, признавая отечественный приоритет в этой области.

Несмотря на недавний 50-летний юбилей этого научного открытия, потенциал научных работ в области СВС раскрыт еще далеко не полностью. Полученные результаты научных исследований дают базовые знания для дальнейшего развития прикладных исследований, направленных на получение новых материалов с уникальными свойствами, востребованными при создании новых образцов техники.

Однако вынесенный в заглавие данной монографии термин «Технологическое горение» не ограничивается процессами СВС. Благодаря отсутствию потерь при теплопередаче и, соответственно, высокой эффективности использования первичной энергии, а также наличию в пламени сверхравновесной концентрации активных атомов и радикалов, возможность использования процессов горения для синтеза различных химических продуктов привлекает внимание и специалистов в области химической переработки углеводородов.

Предлагаемая коллективная монография представляет последние достижения ведущих специалистов России, Казахстана и Армении в ряде направлений, которые могут быть объединены общим термином «технологическое горение». К сожалению, объем сборника не дает возможности рассказать обо всех фундаментальных научных исследованиях и практических приложениях, разработанных в этой области. Поэтому его основная задача, по мнению Редакционной коллегии, не только в том, чтобы познакомить отечественных и зарубежных коллег с конкретными достижениями ведущих в этой области научных коллективов, но и в том, чтобы окончательно утвердить это новое научно-технологическое направление, показать его возможности и перспективы и привлечь к нему внимание отечественных и зарубежных исследователей. В сборнике представлены исследования специалистов ведущих научных центров России, Казахстана и Армении по получению методом СВС твердых и порошковых материалов, сверхвысокотемпературной керамики, наноматериалов, а также по получению в процессах горения природного газа базовых газохимических продуктов – синтез-газа, ацетилена и олефинов.

Редакционная коллегия считает своим почетным долгом посвятить его памяти недавно ушедших от нас выдающихся отечественных ученых осно-

воположника метода СВС академика Александра Григорьевича Мержанова и создателя ряда уникальных газохимических технологий на основе процессов горения, Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, профессора Юлия Абрамовича Колбановского.

Монография рассчитана на специалистов, ведущих активные исследования в этом одном из наиболее популярных в мире научных направлений в области химии и наук о материалах, а также на инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в данной области.

Редакционная коллегия

Содержание

Предисловие. Технологическое горение: уникальные возможности получения химических продуктов и материалов8

Часть I. Получение химических продуктов в процессах газозфазного горения

Глава 1. Окислительная конверсия богатых углеводород-кислородных смесей в синтез-газ в режиме поверхностного горения.....16

В.С. Арутюнов, В.И. Савченко, И.В.Седов, В.М. Шмелев, А.В. Никитин
ИХФ РАН (Москва), ИПХФ РАН (Черноголовка)

Глава 2. Получение синтез-газа при горении метансодержащего сырья в проточном реакторе с повышенной теплонапряжённостью35

И.В. Билера, Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, И.В. Россихин
ИНХС РАН (Москва)

Глава 3. Получение ацетилена в процессах технологического горения.62

И.В. Билера, Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, И.В. Россихин
ИНХС РАН (Москва)

Глава 4. Парциальное окисление углеводородов в синтез-газ в режиме фильтрационного горения.....96

С.О.Дорофеенко, Е.В.Полианчик
ИПХФ РАН (Черноголовка)

Глава 5. Образование олефинов при сопряженном парциальном окислении легких углеводородов114

Н.М. Погосян, М. Дж. Погосян, О.В. Шаповалова, Л.Н. Стрекова, Л.А. Тавадян, В.С. Арутюнов
ИХФ НАН РА (Ереван), ИХФ РАН (Москва)

Глава 6. Получение ценных химических соединений и тепла в процессах беспламенного каталитического горения метана130

Досумов К., Ергазиева Г.Е.

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Часть II. Получение химических продуктов при технологическом горении дисперсных систем

Глава 7. Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства161

Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (Омск)

Глава 8. Технический углерод как основа функциональных наноккомпозитов с регулируемыми свойствами.....191

Суровикин Ю.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (Омск)

Глава 9. Синтез наноматериалов методом горения растворов217

З.А. Мансуров, Г.Т. Смагулова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

Часть III. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез - уникальный метод получения новых материалов

Глава 10. Особенности формирования структуры и морфологии частиц нитрида кремния при горении кремния в газообразном азоте247

И.П. Боровинская, ИСМАН (Черноголовка).

Глава 11. Получение методом СВС сверхтугоплавких карбидов258

В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов

МИСиС (Москва)

Глава 12. СВС алюминио-керамических композитов287

А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Луц, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан

СамГТУ (Самара)

Глава 13. Гранулирование порошковых смесей – новый эффективный подход для получения композиционных и керамических материалов в режиме СВС.....316

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, П.В. Жирков, М.И. Алымов.

ИСМАН (Черноголовка).

Глава 14. Получение новых керамических и композиционных материалов методами СВС-металлургии.350

В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин

ИСМАН (Черноголовка).

Глава 15. Современные направления практического использования высокотемпературного сдвигового деформирования порошковых материалов в технологии СВС.....372

П.М. Бажин, А.М. Столин,

ИСМАН (Черноголовка)

Глава 16. СВС сложных интерметаллидов и их применение для производства многофункциональных полиметаллических катализаторов395

В.Н. Борщ, В.Н. Санин, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид

ИСМАН (Черноголовка)

Глава 17. Термически и кинетически сопряженные реакции при синтезе материалов в процессе горения429

Аудинян С., Харатьян С.

ИХФ НАН РА (Ереван)

Глава 18. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных ферросплавов452

Зиатдинов М.Х.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск.

Глава 19. Влияние предварительной механической активации реакционных составов на процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза474

Корчагин М.А., Ляхов Н.З., Зарко В.Е.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), Научно-исследовательский Томский государственный университет (Томск), Институт химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск)

Глава 20. Механохимическая и ультразвуковая обработка минерального сырья – способ управления процессом технологического горения и получения СВС-композитов различного назначения.....496

Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Мансуров З.А.

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Глава 21. Синтез борсодержащих многофункциональных композиционных материалов в режиме технологического горения520

Абдулкаримова Р.Г., Фоменко С.М., Толендиулы С., Темирланова Г., Мансуров З.А.

Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

Глава 22. Экспресс-контроль устойчивости режимов технологического горения в арктических условиях.533

Алымов М.И., Гуляев П.Ю., Долматов А.В.

ИСМАН (Черноголовка), Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск

Глава 23. Времяразрешающая дифракция для диагностики СВС.558

В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев.

ИСМАН (Черноголовка)

Глава 24. СВС боридно-силицидной керамики для высокотемпературных применений.581

Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ЧАСТЬ I

Получение химических продуктов в процессах газофазного горения

ГЛАВА 1.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ БОГАТЫХ УГЛЕВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В СИНТЕЗ-ГАЗ В РЕЖИМЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ГОРЕНИЯ

В.С.Арутюнов^{1,2}, В.И.Савченко¹, И.В.Седов¹, В.М.Шмелев², А.В.Никитин^{1,2}

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1.

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: v_arutyunov@mail.ru

DOI: 10.31857/S9785907036383000001

ВВЕДЕНИЕ

По современным оценкам различные источники традиционного и нетрадиционного природного газа являются наиболее обильным ископаемым ресурсом углеводородов, способным в течение еще многих десятилетий обеспечивать мировую экономику энергией и углеводородным сырьем [1-3]. Эффективное превращение этих громадных ресурсов в более востребованное и удобное жидкое углеводородное топливо, а также другие нефтехимические продукты, становится одной из важнейших научно-технических проблем современности. Можно обоснованно прогнозировать, что в ближайший период именно это направление будет определять технологическое развитие мировой и отечественной нефтегазовой отрасли [4].

Поскольку речь идет о переработке гигантских объемов сырья (ежегодная мировая добыча природного газа уже превысила 4 трлн м³ в год [5]), при выборе технологий, которые будут обеспечивать конверсию газообразных ресурсов в потребительские продукты, огромное значение будут иметь их экономические и технологические показатели. Это должны быть экономически эффективные процессы с как можно более низкими капитальными затратами и низкими удельными затратами энергии на производство единицы продукции.

Из-за высокой термодинамической стабильности и относительно низкой реакционной способности основного компонента природного газа - метана, практически все современные крупнотоннажные газохимические процессы конверсии природного газа в химические продукты реализуются через его предварительное превращение в синтез-газ [6]. Современные промышленные технологии конверсии природного газа в синтез-газ основаны либо на сильно эндотермических (паровая и уголекислотная конверсия), либо на слабо экзотермических (парциальное окисление) процессах. Они требуют интенсивных тепловых потоков и в большинстве случаев используют катализаторы. В свою очередь, это влечет необходимость применения сложного

и дорогостоящего теплообменного оборудования, предварительной глубокой очистки природного газа, затрат на регенерацию катализаторов, предварительного компримирования и нагрева газа, больших затрат энергии на получение пара и другие проблемы, что превращает получение синтез-газа в самый сложный энерго- и капиталоемкий процесс. В результате, основная доля затрат в современных газохимических процессах получения таких базовых продуктов, как аммиак, водород, метанол и синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) приходится именно на стадию получения синтез-газа [7]. Например, в современных технологиях получения метанола на нее приходится до 70% всех затрат [8].

Из-за высокой сложности, капиталло- и энергоемкости и низкой экономической эффективности существующих технологий конверсии углеводородных газов в синтез-газ даже такие гигантские газохимические предприятия мирового класса, как недавно построенные в Катаре комплексы Pearl GTL и Огух GTL, при современной цене на нефть оказываются неконкурентоспособными по сравнению с традиционными нефтехимическими предприятиями [9, 10]. Поэтому для дальнейшего развития газохимии и создания конкурентоспособных технологий превращения огромных мировых ресурсов природного газа в нефтехимические продукты с высокой добавленной стоимостью и жидкие моторные топлива необходимы более эффективные технологии конверсии углеводородных газов в синтез-газ.

Общими базовыми принципами создания таких технологий должны быть:

- Использование не только дешевых и доступных источников сырья, но и энергии, каковым в данном случае с очевидностью должно быть горение самого природного газа;
- Минимизация энергопотребления на процессинг и потерь энергии в процессах теплопередачи;
- Минимизация использования дорогостоящего теплообменного оборудования, высокая металлоемкость и стоимость которого является одним из основных факторов, приводящих к высокому общему уровню капитальных затрат;
- Максимальное использование некаталитических технологий, позволяющих избежать дополнительных затрат на глубокую очистку природного газа и сепарацию его тяжелых компонентов;
- Минимизация влияния на процессинг возможных изменений состава перерабатываемого газа, неизбежных в процессе эксплуатации небольших и нетрадиционных источников.

С этой точки зрения наиболее привлекательными являются автотермические технологии, основанные на парциальном газофазном окислении природного газа, которые можно рассматривать как одну из разновидностей технологического горения углеводородов. Ведь в этом случае энергия для реализации целевого процесса поступает непосредственно за счет окисления части перерабатываемого природного газа и целиком выделяется непосредственно в реакционной среде без использования теплообменного оборудования и неизбежно связанных с этим теплопотерь.

Наиболее широко известный пример успешного использования технологического горения (газофазного парциального окисления) в химической пе-

реработке природного газа – производство ацетилена. Разработанный компанией BASF еще в 1950-х годах процесс является в настоящее время одной из основных промышленных технологий получения этого продукта [11]. Важным преимуществом газофазного парциального окисления (горения) и основанных на нем процессов является возможность моделирования на основе современных программных пакетов газодинамики протекающих при этом процессов с одновременным учетом сложных химических превращений на основе детальных кинетических механизмов. Такое системное моделирование сложных технологических процессов уже позволило предложить существенные модификации процесса парциального окисления природного газа в ацетилен [12, 13] и становится необходимым элементом разработки любых газофазных процессов на базе технологического горения.

Сложность и недостаточно привлекательные экономические показатели существующих каталитических процессов получения синтез-газа вызвали всплеск интереса к процессам на основе технологического горения и парциального окисления природного газа, в частности, к технологии автотермического риформинга (АТР), в которой технологическое горение природного газа играет принципиальную роль [14, 15]. На парциальном окислении природного газа в синтез-газ основан и известный процесс компании Shell, реализованный на предприятиях в Малайзии и Катаре. Однако для достижения достаточно низких значений коэффициентов избытка окислителя $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4]$, близких к стехиометрии реакции



его приходится проводить при высоких давлениях и с предварительным подогревом реагентов, что делает его сложным и не очень экономичным.

В качестве интересного направления в использовании технологического горения для получения синтез-газа следует отметить гомогенное парциальное окисление метана в синтез-газ в реакторах на базе жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) [16, 17]. Производительность единицы объема таких реакторов может в десятки раз превышать производительность существующих промышленных конвертеров. Однако разработчикам этой технологии, видимо, так и не удалось преодолеть возникшие технические трудности, связанные с ее реализацией.

В последнее время в качестве перспективного подхода к расширению пределов горения богатых смесей природного газа для их приближения к стехиометрии реакции (1) рассматривается использование различных методов внутренней рекуперации тепла полученного синтез-газа, т.е. проведение процесса в так называемом режиме «сверхадиабатического» горения. В частности, широко обсуждается возможность использования для этой цели процессов на основе фильтрационного горения [18, 19]. Однако более привлекательным подходом к получению синтез-газа, также основанном на его парциальном окислении с внутренней рекуперацией тепла продуктов конверсии, нам представляется матричная конверсия. В матричных конверторах автотермическая конверсия богатых смесей углеводородного газа и окислителя протекает в режиме поверхностного горения вблизи поверх-

ности матрицы, выполненной из проницаемого для газа материала. В данной работе представлены основные принципы этого процесса, практически достигнутые к настоящему времени параметры получаемого синтез-газа, а также основные преимущества такого типа некаталитических конверторов природного газа в синтез-газ.

ПРИНЦИП МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ

Использование матричных конверторов, разработанных на основе опыта создания матричных горелочных устройств [20], - одно из перспективных и быстроразвивающихся направлений в создании более эффективных технологий получения синтез-газа и водорода. В них реализуется принцип внутренней рекуперации тепла синтез-газа, полученного в процессе парциального окисления исходного углеводородного газа (рис. 1). Парциальное окисление газа в таком устройстве протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности геометрически закрытой матрицы, изготовленной из проницаемого для газа и достаточно термостойкого материала. Такими материалами могут служить перфорированная керамика, различные тугоплавкие пенометаллы, подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина) и другие подобные материалы (рис. 1б). Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200-1300°C, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 800-900°C, и примерно до такой же температуры разогревается свежая газовая смесь, поступающая во фронт пламени. В отсутствие в замкнутой полости радиационных потерь фронта пламени реализуется «идеальное» горение.

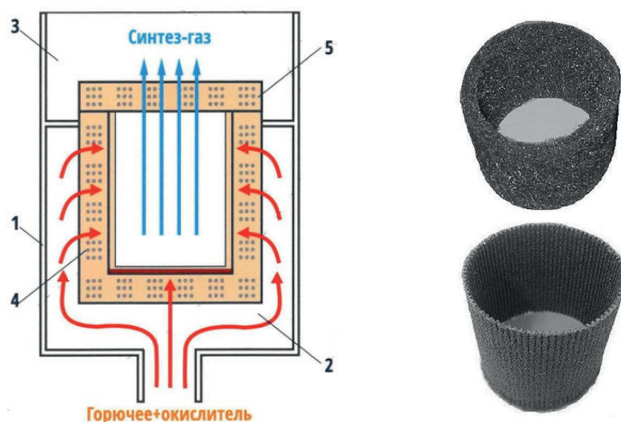


Рис. 1. Принцип работы конвертора на основе поверхностного горения внутри полости замкнутой объемной матрицы (а) и образцы различных типов объемных матриц, изготовленных из нихромовой проволоки (б) [24].

А при определенных условиях горение может происходить в так называемом «сверхадиабатическом» режиме, когда благодаря высокой степени

рекуперации тепла продуктов температура фронта пламени превышает адиабатическую температуру горения смеси аналогичного состава. Рекуперация тепла продуктов и отсутствие радиационных потерь в замкнутой полости матрицы приводят к значительному расширению пределов горения по сравнению с хорошо известными плоскими матричными ИК горелочными устройствами и горелками открытого пламени [20].

Расширение в объемных матрицах предела горения бедных смесей позволяет создавать эффективные горелочные устройства, например, камеры сгорания для газотурбинных установок, с уникально низкой, на уровне всего в несколько ppm, эмиссией таких вредных веществ, как NOx и CO [21]. Расширение же предела горения богатых смесей позволяет создать относительно простые и компактные конверторы для некаталитической газофазной конверсии различных по составу углеводородных газов в синтез-газ [22, 23].

МАТРИЧНАЯ КОНВЕРСИЯ АТМОСФЕРНЫМ ВОЗДУХОМ

Нами был выполнен большой комплекс экспериментальных исследований лабораторного масштаба, показавший принципиальную возможность получения синтез-газа на основе матричной конверсии и позволивший определить оптимальные параметры и конструктивные варианты реализации процесса [20, 22-24]. Была показана возможность конвертировать в синтез-газ углеводородные смеси различного состава и происхождения, включая низкокалорийный биогаз [25]. Однако наиболее интересные особенности и параметры были установлены при работе с демонстрационными установками.

В работе использовали две демонстрационные установки различной конструкции. Схема испытательного стенда с демонстрационным конвертором представлена на рис. 2, а его общий вид – на рис. 3. Конвертор данной конструкции предназначен для работы при атмосферном давлении при расходах природного газа вплоть до 10 м³/час, а его подробное описание дано в [24]. Состав реагентов и продуктов конверсии анализировали на хроматографе «Кристалл 5000».

Увеличение геометрических размеров демонстрационного конвертора по сравнению с лабораторными образцами позволило заметно снизить удельные теплотери и улучшить условия теплового баланса. В свою очередь, это дало возможность расширить границы устойчивой работы конвертора при окислении метана атмосферным воздухом. В результате, при окислении воздухом удалось снизить предельное значение коэффициента избытка окислителя до значения $\alpha = 0,32$ (рис. 4), которого не удавалось добиться в небольших лабораторных конверторах. При дальнейшем снижении коэффициента избытка окислителя наблюдается быстрое падение температуры поверхности матрицы и, как следствие, снижение конверсии метана и увеличение его остаточной концентрации с соответствующим снижением концентрации H₂ и CO. При $\alpha < 0,30$ снижение температуры матрицы приводило к погасанию пламени.

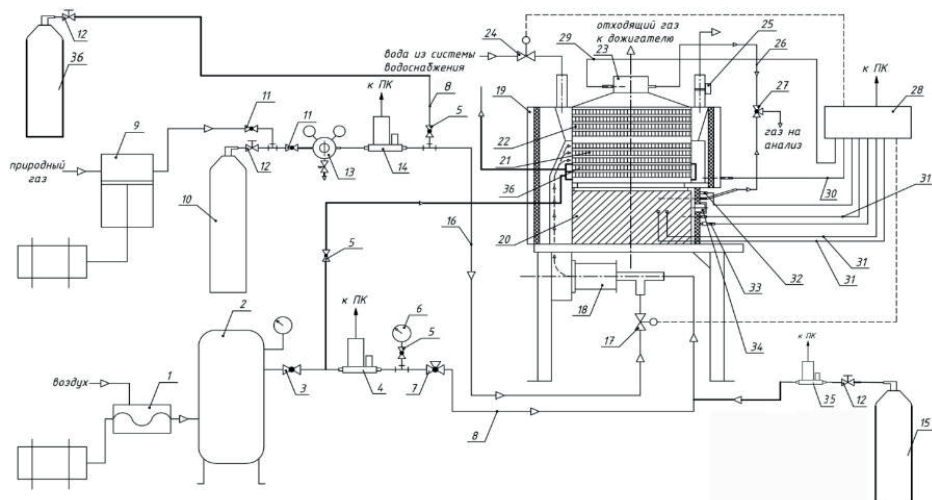


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – винтовой компрессор воздуха; 2 – ресивер; 3,5,7,11,27 – 2-х и 3-х ходовые шаровые краны; 4,14,35 – электронные регуляторы объемного расхода газов; 6 – манометр; 8,16,26 – трубопроводы из нержавеющей стали; 9 – 3-х ступенчатый поршневой компрессор метана высокого давления; 10 – резервуар высокого давления (с метаном); 12 – вентиль баллонный; 13 – регулятор давления механический; 15 – резервуар высокого давления (с кислородом); 17 – предохранительный электромагнитный одноступенчатый клапан; 18 – смеситель-огнепреградитель; 19 – корпус реактора; 20 – проницаемые матрицы горелки; 21 – теплообменник-рекуператор; 22 – холодильник отходящих газов; 23 – дымоход; 24 – регулирующий клапан с электроприводом; 25 – датчик температуры накладной; 28 – блок питания, преобразователей и контроллеров; 29, 30, 31 – термопары типа КТХА; 32 – электрод ионизации; 33 – электрод зажигания; 34 – смотровое окно; 36 – резервуар высокого давления (с азотом) [24].



Рис. 3. Общий вид демонстрационной установки матричной конверсии природного газа в синтез-газ атмосферным воздухом. Расход газа до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ [24].

Таким образом, было показано, что окисление атмосферным воздухом обеспечивает стабильность процесса при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$, а суммарная концентрация компонентов синтез-газа достигает при этом почти 40% (табл. 1).

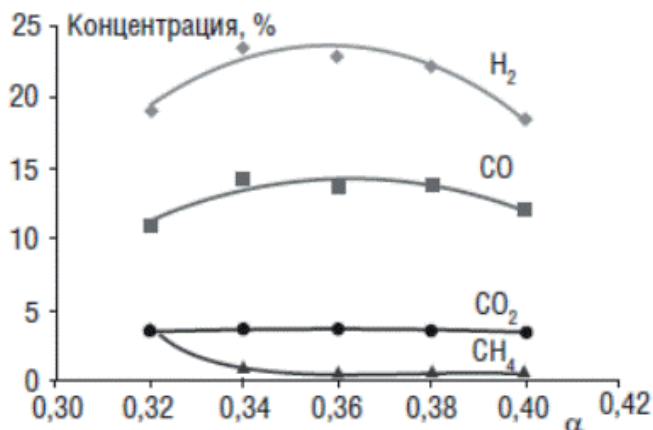


Рис. 4. Зависимость концентрации основных продуктов конверсии природного газа от коэффициента избытка окислителя α при окислении атмосферным воздухом при постоянном расходе газовой смеси 19,3 м³/ч (расход $CH_4 = 4,0-4,8$ м³/ч) [24].

Полученные зависимости демонстрируют плавный, но достаточно выраженный максимум концентрации компонентов синтез-газа при $\alpha \approx 0,34$ (рис. 4). При начальной концентрации кислорода в атмосферном воздухе $[O_2] = 21\%$ суммарное содержание компонентов синтез-газа достигало почти 40% с концентрацией $[H_2] \sim 24\%$ и концентрацией $[CO] \sim 14\%$ (табл. 1). Соотношение H_2/CO монотонно растет с уменьшением коэффициента избытка окислителя и при $\alpha = 0,34$ достигает значения 1,67. Конверсия кислорода в исследуемом диапазоне практически полная и не зависит от коэффициента избытка окислителя. Конверсия метана также не сильно зависит от коэффициента избытка окислителя и держится на уровне 95% вплоть до момента погасания пламени, что обуславливает низкую остаточную концентрацию метана в продуктах, на уровне всего 0,5-1%. Концентрация CO_2 практически не зависит от изменения коэффициента избытка окислителя в исследуемом диапазоне и находится на уровне 3,6%, что, видимо, обеспечивает достаточный уровень тепловыделения для поддержания процесса конверсии. В области устойчивой работы конвертора изменение общего потока газовой смеси через матрицу в 4 раза практически не влияло на параметры получаемого синтез-газа. Только при очень больших расходах газовой смеси, когда скорость потока через матрицу значительно превышала ламинарную скорость горения стехиометрической метановоздушной смеси, происходил срыв пламени. Параметры синтез-газа, получаемого в оптимальных условиях при окислении метана в матричном конверторе воздухом и обогащенным воздухом, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры синтез-газа, получаемого в оптимальных условиях при матричной конверсии метана воздухом и обогащенным воздухом.

Параметр	Значение			
	Атмосферный воздух [O ₂] = 21%		Обогащенный воздух [O ₂] = 26%	
Коэффициент избытка окислителя	0,34	0,36	0,28	0,32
Конверсия метана, %	94,3	96,6	98,7	93,7
Конверсия кислорода, %	95,0	95,3	95,3	95,8
Концентрация H ₂ , %	23,7	23,0	29,0	27,3
Концентрация CO, %	14,2	14,4	15,7	16,2
Концентрация CO ₂ , %	3,7	3,6	3,6	3,6
Концентрация CH ₄ , %	<1	0,6	0,3	1,4
Концентрация H ₂ O, %	1,2	2,7	1,3	3,8
Соотношение H ₂ /CO	1,67	1,60	1,85	1,69
Селективность образования H ₂ , %	71,3	67,2	64,2	65,8
Селективность образования CO, %	85,4	84,1	69,5	78,0
Температура рабочей поверхности матрицы, °C	955	996	903	849
Температура входной поверхности матрицы, °C	642	664	-	475

Сравнение экспериментально полученных показателей, представленных в табл. 1, с результатами расчета равновесных составов продуктов конверсии смесей метана с воздухом показывает, что они фактически являются предельными показателями выхода синтез-газа, которые могут быть получены при окислении природного газа атмосферным воздухом. Поэтому разработанный матричный конвертор для окисления атмосферным воздухом может рассматриваться как реальный прототип конвертора для работы в составе технологических процессов получения метанола и продуктов синтеза Фишера-Тропша на основе каскадных схем синтеза продуктов [26].

МАТРИЧНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБОГАЩЕННЫМ ВОЗДУХОМ И КИСЛОРОДОМ

Однако в большинстве реальных технологических процессов требуется синтез-газ, не забалластированный азотом. В связи с этим были проведены эксперименты с постоянным суммарным расходом газовой смеси 19,3 м³/ч при окислении обогащенным воздухом. Результаты для серии экспериментов с концентрацией кислорода 26% представлены в табл. 1. Даже при таком небольшом повышении концентрации кислорода в обогащенном воздухе удалось снизить значение коэффициента избытка окислителя до уникально низкого значения $\alpha = 0,28$, уже очень близкого к значению $\alpha = 0,25$, соответствующего стехиометрии реакции 1. При этом конверсия метана достигала практически 99%, а остаточная концентрация CH₄ в синтез-газе составляла всего 0,3%. Концентрация водорода монотонно росла с уменьшением коэффициента избытка окислителя, достигнув величины [H₂] = 29%. Концентрация CO росла не так заметно, тем не менее достигала величины [CO] = 15,7% при увеличении отношения H₂/CO до 1,85. Следует отметить,

что селективность образования H_2 и CO при увеличении концентрации кислорода в воздухе до 26% изменилась не сильно, а основной прирост их концентрации был обусловлен снижением концентрации азота в полученном синтез-газе.

Дальнейшие исследования проводили с демонстрационным конвертором другой конструкции, общий вид и схема внутреннего устройства которого представлены на рис. 5. Данный конвертор был установлен на том же самом испытательном стенде (рис. 2) и предназначен для работы, в том числе и при давлениях выше атмосферного. Он имеет два симметрично расположенных матричных узла, состоящих из круглой матрицы (позиция 3 на рис. 5б) диаметром 200 мм и толщиной около 8 мм, изготовленной из пенометалла или подпрессованной витой проволоки.

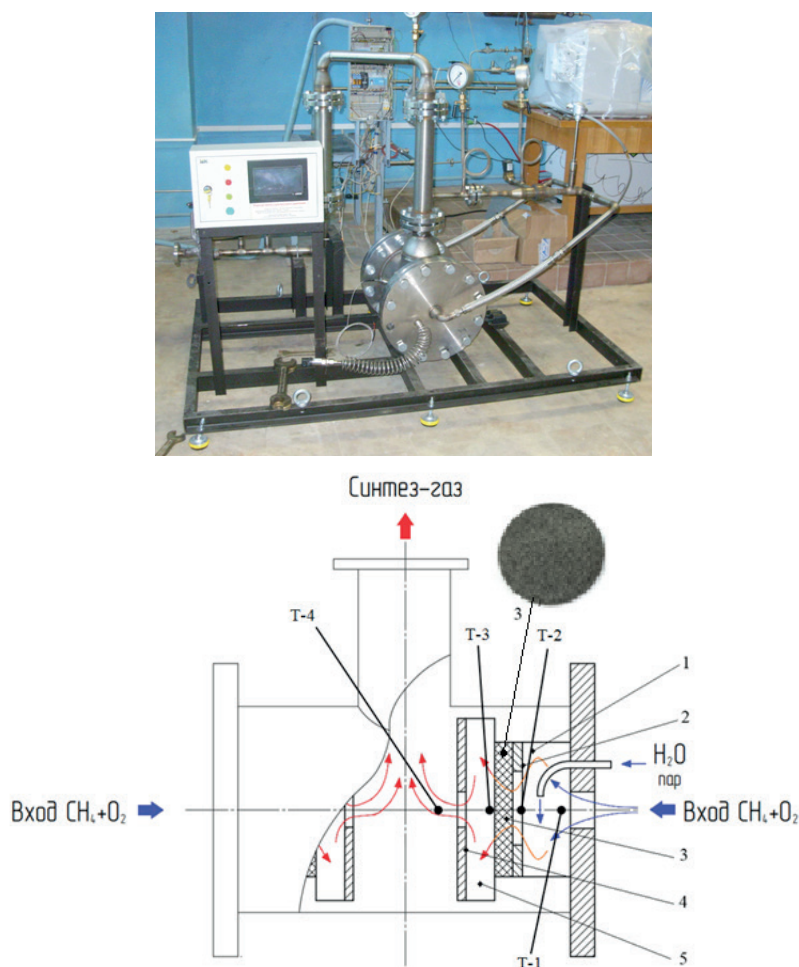


Рис. 5. Общий вид (а) и схема устройства (б) демонстрационной установки для матричной конверсии природного газа в синтез-газ при повышенных давлениях. Расход газа до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. 1 – камера смешения, 2 – диск с апертурой, 3 – матрица (над схемой показана ее фотография), 4 – металлический экран, 5 – камера сгорания.

Смесь метана, кислорода и воздуха поступала из смесителя через боковые фланцы. С входной стороны матрицы была установлена апертура с отверстием диаметром 150 мм (позиция 2) для ограничения потока через периферийную область матрицы с более низкой температурой. На расстоянии около 20 мм за выходной стороной матрицы был установлен экран из нержавеющей стали (позиция 4) для отражения ИК излучения пламени обратно на поверхность матрицы. На обеих поверхностях матрицы и в объеме до и после матрицы были установлены термопары. Продукты конверсии выводились через выходной патрубок перпендикулярно входящему потоку. Состав газов также определяли хроматографически.

Реакционная зона (5) состоит из цилиндрической секции, в которой фронт пламени стабилизируется на поверхности газопроницаемой матрицы. Для увеличения рекуперации тепла от горячего продуктового потока к исходной смеси после матрицы на расстоянии примерно 20 мм был установлен отражающий металлический экран (4) с отверстием в центре для выхода газа.

Температура различных зон реактора измерялась 4-мя высокотемпературными термопарами типа КТХА диаметром 1,5 мм. Регистрировали температуру газового потока перед матрицей (Т-1), температуру входной стороны матрицы (Т-2), температуру у рабочей поверхности матрицы (Т-3) и температуру выходящего из матричного блока синтез-газа (Т-4).

Результаты исследований зависимости состава продуктов конверсии от содержания кислорода в окислителе представлены на рис. 6 и в табл. 2. В оптимальном диапазоне значений коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,34-0,36$ по мере обогащения окислителя кислородом концентрация компонентов синтез-газа увеличивается пропорционально концентрации кислорода.

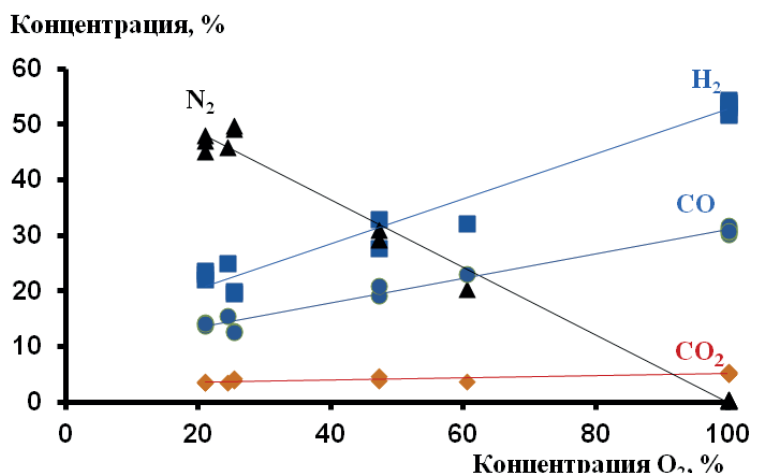


Рис. 6. Зависимость концентрации основных продуктов от концентрации кислорода в окислителе при значении коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,34-0,36$.

Таблица 2. Параметры синтез-газа, получаемого в оптимальных условиях при матричной конверсии метана обогащенным воздухом и кислородом.

O ₂ , %	Концентрация продуктов						H ₂ /CO	Конверсия, %	
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO		CH ₄	O ₂
21,0	22,2	3,6	0,6	47,1	0,5	13,8	1,61	97,0	95,2
21,0	23,0	3,6	0,6	48,0	0,6	14,4	1,60	96,6	95,3
21,0	23,7	3,7	0,6	45,1	1,0	14,2	1,67	94,3	95,0
24,4	25,0	3,6	0,8	45,9	0,6	15,6	1,61	97,1	94,9
25,4	19,9	3,9	1,6	49,3	1,9	12,8	1,55	91,4	90,5
25,4	19,6	4,2	1,3	49,8	1,9	12,6	1,56	91,9	92,3
47,3	27,8	4,7	0,6	29,2	9,9	19,2	1,45	74,6	97,8
47,3	33,0	3,8	0,2	31,1	6,2	20,9	1,58	83,9	99,2
60,5	32,1	3,7	0,4	20,4	8,4	23,1	1,39	81,5	98,8
100	51,8	5,5	0,2	0,5	9,2	30,3	1,71	84,1	99,6
100	53,4	5,3	0,0	0,4	7,9	30,6	1,74	86,2	100,0
100	54,0	5,2	0,0	0,4	7,2	31,2	1,73	87,0	100,0
100	51,9	5,5	0,0	0,4	9,3	30,8	1,68	84,1	99,9
100	54,5	5,1	0,0	0,3	6,4	31,4	1,74	88,4	100,0
100	53,8	5,1	0,0	0,3	7,2	31,7	1,70	86,7	100,0
100	53,0	5,2	0,0	0,4	8,0	30,9	1,72	85,9	100,0

Проведенные исследования показали, что при окислении кислородом достигается полная конверсия окислителя. Конверсия метана достигает 87-88%. Рассматриваются меры по ее дальнейшему повышению. Отношение H₂/CO превышает значение 1,7 и слабо зависит от концентрации кислорода в окислителе (рис. 7).

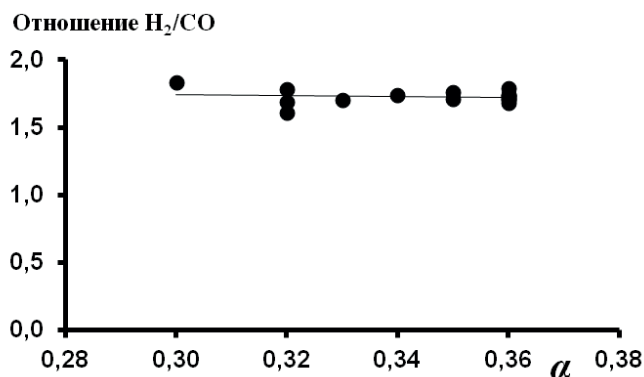


Рис. 7. Зависимость отношения H₂/CO при конверсии природного газа кислородом от значения коэффициента избытка окислителя α .

Конверсия метана увеличивается с повышением значения коэффициента избытка окислителя α и достигает 87-88% при значении $\alpha = 0,36$ (рис. 8),

которое, видимо, можно считать близким к оптимальному значению коэффициента избытка окислителя при работе с кислородом.

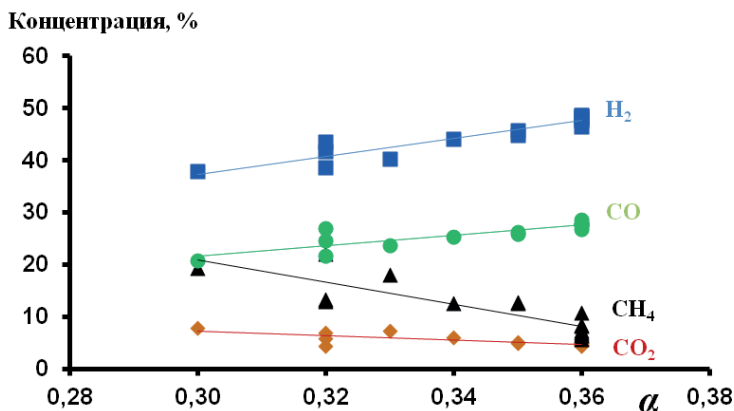


Рис. 8. Зависимость концентрации основных продуктов конверсии природного газа кислородом от значения коэффициента избытка окислителя α .

Результаты ресурсных испытаний показали, что процесс стабилен на протяжении нескольких часов непрерывной работы в режиме, при котором достигаются следующие параметры получаемого синтез-газа:

Концентрация H_2 >54%

Концентрация CO >31%

Отношение H_2/CO >1,70

С использованием данной конструкции конвертора были проведены исследования процесса при повышенных давлениях в диапазоне от 1 до 5 атм, показавшие принципиальную возможность матричной конверсии при повышенных давлениях, что привлекательно при получении синтез-газа для таких процессов, как производство метанола или СЖУ. Однако высокое тепловыделение на матрице, растущее пропорционально давлению, требует новых технологических решений в организации процесса конверсии, отличных от тех, которые показали себя удачными для конверсии при атмосферном давлении.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Использование в качестве окислителя технического кислорода показало, что методом матричной конверсии метана можно получать высокий выход синтез-газа с низким содержанием азота [27, 28]. Однако температурный режим конверсии оказался очень чувствительным к изменению входных параметров, и, несмотря на в целом хорошую временную стабильность показателей процесса, ресурсные испытания выявили возможность локальных перегревов матрицы с проскоком пламени в камеру смешения. При этом

максимальное соотношение H_2/CO не превышало 1,7, конверсия метана не превышала 75%, и наблюдалось заметное образование сажи.

Хорошо известно, что присутствие в процессах горения добавок водяного пара оказывает влияние на температурный режим, кинетику термических и окислительных стадий, процессы диффузии [29], а также на эффективность теплового и ИК излучения [30]. Поэтому была исследована возможность стабилизации теплового режима внутри матричного блока, а также повышения показателей матричной конверсии метана за счет дополнительного ввода с реагентами паров воды. При этом не исключался и положительный вклад паровой конверсии метана и продуктов, а также реакции водяного газа (water gas shift reaction – WGSR) при проведении процесса в присутствии паров воды.

Испытания проводили с использованием матриц (3), изготовленных из подпрессованной витой фехральной проволоки толщиной 0,2 мм (рис. 5б). Толщина матриц составляла 8 мм, диаметр – 200 мм. Для устранения краевых эффектов, связанных с теплопотерями в корпус матрицы и объем ректора, перед матрицей был установлен диск (2) из нержавеющей стали диаметром 200 мм с центральным отверстием диаметром 150 мм. Расход метана составлял от 3 до 4,5 м³/ч, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,34 - 0,38$. Начальное соотношение пар/метан изменялось от 0 до 2,2. Генерация водяного пара, подаваемого в конвертор, производилась в теплообменнике за счет рекуперации тепла отходящих горячих продуктов конверсии. Подача пара в камеру смешения конвертора осуществлялась через штуцер, расположенный во фланце конвертора (рис. 5б).

При проведении матричной конверсии метана в синтез-газ в присутствии водяного пара внутри матричного блока обеспечивался стабильный температурный режим, не наблюдалось локальных перегревов и проскока пламени в зону смешения. При этом температура рабочей поверхности матрицы в камере сгорания закономерно снижалась по мере увеличения доли подаваемого пара, и слишком большой объем подачи пара в конвертер приводил к затуханию процесса (рис. 9).

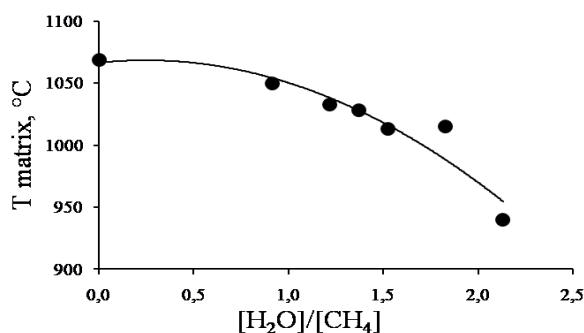


Рис. 9. Зависимость температуры рабочей поверхности матрицы T_{matrix} от соотношения потоков пара и метана при расходе метана 3,4 м³/ч и $\alpha = 0,36$.

Стоит отметить, что для обеспечения стабильного режима конверсии необходимо, чтобы температура рабочей поверхности матрицы находилась в диапазоне примерно от 1000 до 1100 °С. При более высоких температурах происходит проскок пламени через матрицу в камеру смешения, при более низких температурах матрицы глубина конверсии постепенно снижается, и горение прекращается.

По мере увеличения подачи воды до соотношения метан/пар = 1,5 конверсия метана и концентрация водорода практически не изменялись, при этом наблюдалось небольшое увеличение соотношения H_2/CO , вероятнее всего из-за снижения концентрации монооксида углерода.

Дальнейшее разбавление водяным паром исходной метаноокислородной смеси из-за снижения температуры конверсии и времени пребывания реакционной смеси в матричном блоке конвертора приводило к снижению выходу водорода и степени превращения метана. Стоит отметить, что при добавлении воды в два раза уменьшается выход ацетилена, который может являться предшественником сажи, а также каталитическим ядом при дальнейших синтезах целевых продуктов, его концентрация снижается с 2,3 % об. до 1,2 % об.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТРИЧНЫХ КОНВЕРТОРОВ

Поскольку матричная конверсия протекает в газовой фазе во фронте пламени, имеющем протяженность всего несколько миллиметров, она позволяет достигать значительно более высокой объемной производительности по сравнению с каталитическими конверторами, в которых слой катализатора, необходимый для завершения конверсии, может достигать нескольких метров. Помимо очевидных преимуществ, связанных с отсутствием катализатора и в связи с этим более низкими операционными затратами, это обеспечивает компактность матричных конверторов. А более высокая, минимум на порядок, удельная объемная производительность гарантирует значительно более низкие удельные капвложения. В связи с этим можно ожидать, что матричная конверсия позволит обеспечить возможность рентабельной малотоннажной конверсии природных и, что особенно важно, попутных газов в жидкие продукты непосредственно в условиях промыслов. Значение практического решения этой задачи трудно переоценить, так как это открывает путь к альтернативным технологиям транспортировки ресурсов природного газа и промышленному использованию малоресурсных и малодебитных, в том числе нетрадиционных источников газа.

В связи с перспективами использования матричных конверторов для промышленной переработки природных и попутных газов в синтез-газ, и далее в более легко транспортируемые жидкие продукты, важной проблемой становится оптимальная реализация таких технологий. В настоящее время в известных крупнотоннажных технологиях получения из синтез-газа метанола и синтетических углеводородов (СЖУ) для достижения максимальной конверсии синтез-газа прибегают к его рециркуляции. В свою очередь, при получении синтез-газа на основе комбинированных методов (пароокислородная конверсия, автотермический реформинг) это делает необходимым

использование кислорода, что значительно удорожает процесс и крайне нежелательно для промышленных условий как по экономическим соображениям, так и по соображениям взрывобезопасности производства. В качестве более привлекательной альтернативы может быть рассмотрена возможность применения синтез-газа с высоким содержанием азота, получаемого при окислении природного газа воздухом. При этом последующее получение метанола или СЖУ может быть реализовано на основе использования вместо рециркуляции синтез-газа последовательного каскада реакторов [26, 31-33]. В [31, 32] показано, что разбавление синтез-газа инертными газами увеличивает селективность и производительность процесса по углеводородам C_5+ . На некоторых образцах исследованных катализаторов при $T=200^\circ\text{C}$ и объемной скорости 1000 ч^{-1} конверсия CO достигала 87% за проход при селективности образования углеводородов C_5+ до 90%. Указанные эксперименты проводили с модельной смесью состава $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:2:5$ [31], которая практически точно соответствует составу синтез-газа, полученному в наших экспериментах (табл. 1).

В [33] определены условия синтеза углеводородов и область устойчивой работы трубчатых реакторов с кобальтовым катализатором с использованием разбавленного азотом синтез-газа. Хотя конверсия синтез-газа при этом будет несколько ниже, но с учетом снижения себестоимости его получения при использовании матричной конверсии общие экономические показатели, особенно для малотоннажных промышленных процессов, могут оказаться гораздо более привлекательными.

Одним из привлекательных жидких продуктов превращения природного газа в промышленных условиях является метанол. Однако относительно невысокая конверсия CO за проход через реактор и необходимость иметь синтез-газ с высоким соотношением H_2/CO делают перспективу получения метанола из азотсодержащего синтез-газа не очень ясной. Поэтому более интересным продуктом синтеза из синтез-газа с высоким содержанием азота может оказаться диметиловый эфир (ДМЭ), процессам производства и использования которого в последнее время уделяется большое внимание. Не в последнюю очередь это связано с тем, что ДМЭ является промежуточным продуктом в технологических процессах превращения метанола в углеводороды и олефины. К тому же, диметиловый эфир может быть легко превращен в метанол [26]. В связи с перспективами и особенностями как промышленного, так и крупнотоннажного использования матричной конверсии, мы считаем целесообразным развитие обоих направлений: конверсию и воздухом, и кислородом.

Аналогичная ситуация и в отношении матричной конверсии при высоких давлениях. С экономической точки зрения для производства метанола и СЖУ желательно сразу получать синтез-газ с давлением 20-40 атмосфер. Но, например, в случае промышленной переработки попутных газов, имеющих, как правило, давление не выше 5 атм, технологически более простой и экономически более выгодной может оказаться их конверсия в синтез-газ непосредственно при этом давлении с последующим компримированием уже полученного синтез-газа, чем сложный процесс компримирования многофазной системы, каковой является попутный газ.

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

Можно отметить следующие основные преимущества матричной конверсии углеводородов в синтез-газ, делающие ее более предпочтительной по сравнению с другими известными методами:

- Автотермическая природа парциального окисления, не требующего дополнительных источников тепла или энергии;
- Возможность в одну стадию и без предварительной глубокой очистки перерабатывать углеводородные газы практически любого состава и происхождения;
- Большой диапазон производительности, при которой обеспечивается экономическая рентабельность процесса;
- Компактность (удельная объемная производительность минимум в 10 раз выше, чем в традиционных технологиях);
- Простота конструкции и обслуживания оборудования;
- Отсутствие катализаторов.

К наиболее очевидным потребителям матричной технологии конверсии природного газа можно отнести компании и территории, обладающие малоресурсными месторождениями природного газа с объемом запасов менее 3 млрд м³. Ввиду высокой стоимости трубопроводных систем и отсутствия рентабельных альтернативных технологий транспортировки такие месторождения сейчас практически не разрабатываются. В России их около 600, а в мире – несколько тысяч. Эта категория потребителей может использовать разрабатываемую эффективную и компактную технологию конверсии газа для создания экономически рентабельных процессов конверсии углеводородных газов в легко транспортируемые жидкие продукты (метанол, СЖУ и др.) и моторное топливо для местных нужд. При этом открываются следующие реальные перспективы:

Создание компактной малотоннажной некаталитической технологии конверсии природных и попутных газов в синтез-газ позволит реализовать экономически эффективные процессы конверсии обильных ресурсов природного газа малodeбитных и нетрадиционных источников в более востребованные и более легко транспортируемые на мировые рынки жидкие химические продукты и моторные топлива.

Распределенное малотоннажное производство синтетических жидких углеводородов (СЖУ) на основе компактных матричных конверторов непосредственно в местах добычи газа позволит вовлечь в промышленное использование месторождения углеводородных газов, для которых невозможно или экономически нецелесообразно подключение к магистральным трубопроводам. Оно позволит прекратить факельное сжигание ПНГ, загрязнение атмосферы углеводородами и продуктами их сжигания при добыче нефти и газа и использовать в качестве энергетического и газохимического сырья огромный дополнительный объем углеводородов.

Матричная технология получения водорода может быть также использована для развития в газодобывающих регионах водородной энергетики на базе электрохимических источников тока и экологически чистого водородного автотранспорта в густонаселенных городах.

Простые и компактные источники синтез-газа (восстановительного газа) будут востребованы также в металлургической промышленности, нефтехимии и других отраслях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования и демонстрационные испытания показали возможность создания простых и высокопроизводительных конверторов для превращения природного газа в синтез-газ, основанных на процессе поверхностного газофазного горения (матричного парциального окисления). При окислении атмосферным воздухом в газофазном некаталитическом процессе были достигнуты почти термодинамически равновесные значения параметров синтез-газа ($[H_2] \sim 24\%$, $[CO] \sim 14\%$, $H_2/CO = 1,7$), что делает его пригодным для использования в каталитическом синтезе СЖУ и метанола на основе каскадных процессов. Даже небольшое обогащение воздуха кислородом позволяет значительно повысить параметры получаемого синтез-газа. Однако при этом требуется повышение расхода природного газа для сохранения общей скорости газового потока в матрице. При окислении кислородом достигнуты следующие параметры получаемого синтез-газа: концентрация $H_2 > 54\%$, концентрация $CO > 31\%$, отношение $H_2/CO > 1,70$. Введение в поток реагентов паров воды позволяет значительно повысить стабильность процесса и снизить образование предшественников сажи.

Удельная объемная производительность таких конверторов может значительно превышать удельную объемную производительность традиционных типов конверторов при возможности конвертировать газы практически любого состава и происхождения. С учетом более низкой себестоимости получения синтез-газа в матричных конверторах, для малотоннажных промышленных установок более привлекательной может оказаться конверсия природного или попутного газа атмосферным воздухом при невысоком давлении с последующим компримированием синтез-газа и использованием каскадных схем каталитического синтеза метанола, диметилового эфира или синтетических жидких углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paltsev S., Jacoby H.D., Reilly J.M., Ejaz Q.J., Morris J., Sullivan F.O., Rausch S., Winchester N., Kragha O. The future of US natural gas production, use, and trade. *Energy Policy*. 2011. V. 39. P. 5309–5321.
2. Thomas C.K. The economic impact of shale gas extraction: a review of existing studies. *Ecol. Econ.* 2011. V. 70. P. 1243–1249.
3. Moritis G. World shale gas resources outside US assessed. *Oil Gas J.* 2011. V. 109. P. 22.
4. Арутюнов В.С. Роль газохимии в инновационном развитии России. *Газохимия*. 2008. №1. С. 10–21.
5. Виноградова О. Энергетические тренды. *Нефтегазовая вертикаль*. 2017. №6. С. 62–66.
6. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Органическая химия: Окислительные превращения метана. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт. 2017. -371 с.

7. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. М: Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. Губкина. 2006. -640 с.
8. Розовский А.Я. Диметилловый эфир и бензин из природного газа. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. 47. №6. С. 53-61.
9. Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2012. V. 9. P. 196–208.
10. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. Анализ зарубежных промышленных технологий по переработке углеводородных газов и оценка перспектив их реализации в нефтегазохимическом комплексе России. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. №11. С. 3-12.
11. Passler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008. DOI: 10.1002/14356007.a01_097.pub3
12. Zhang Q., Liu Y., Chen T., Yu X., Wang J., Wang T. Simulations of methane partial oxidation by CFD coupled with detailed chemistry at industrial operating conditions. Chem. Eng. Sci. 2016. V. 142. P. 126–136.
13. Zhang Q., Wang J., Wang T. Enhancing the acetylene yield from methane by decoupling oxidation and pyrolysis reactions: A comparison with the partial oxidation process. Ind. Eng. Chem. Res. **2016. V. 55. P. 8383–8394.**
14. Aasberg-Petersen K., Hansen J.-H. B., Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P.S., Nielsen C. S., Madsen S.E.L.W., Rostrup-Nielsen J.R. Technologies for large-scale gas conversion. Applied Catalysis A: General. 2001. V. 221. P. 379–387.
15. Rostrup-Nielsen J.R. Syngas in perspective. Catalysis Today. 2002. V. 71. P. 243–247.
16. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. – 640 с.
17. Колбановский Ю.А., Билера И.В., Россихин И.В., Борисов А.А., Трошин К.Я. Одностадийная конверсия попутного нефтяного и природного газа в синтез-газ в процессах горения самовоспламенения. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. №5. С. 62-69.
18. Drayton M.K., Saveliev A.V., Kennedy L.A., Fridman A.A. Li Y.-E. Syngas production using superadiabatic combustion of ultrarich methane-air mixtures. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute. 1998. P. 1361–1367.
19. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor. Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183-189.
20. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц. Газохимия. 2009. №4 (8). С. 28–34.
21. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Захаров А.А., Рошин А.В. Новые подходы к созданию низкоэмиссионных камер сгорания ГТУ. Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 06 (128). С. 105-120.
22. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners. Chem. Eng. J. 2011. V. 176-177. P. 291–294.
23. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. 3D Matrix Burners: A Method for Small-Scale Syngas Production. Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53(5). P. 1754–1759.
24. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эсанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 11. С. 1450–1458.

25. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix reformers. *Int. J. Hydr. Energy*. 2012. V. 37. No. 19. P. 14040–14046.
26. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. О перспективах промышленных газохимических технологий на основе азотсодержащего синтез-газа. *НефтеГазо-Химия*. 2016. № 4. С. 12–21.
27. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов А.В. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота. *Горение и взрыв*. 2017. Т. 10. № 1. С. 18–23.
28. Arutyunov V., Shmelev V., Savchenko V, Sedov I., Nikitin A., Shapovalova O., Strekova L. Matrix conversion of natural and associated petroleum gases to syngas – new developments and possibilities. 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 3-6 July, 2017. Milan, Italy. DOI: 10.13009/EUCASS2017-45.
29. Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J. Physical and chemical effects of CO₂ and H₂O additives on counter flow diffusion flame burning methane. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 7602–7611.
30. Liu F., Consalvi J.-L., Fuentes A. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame. *Comb. Fl.* 2014. V. 161. P. 1724–1734.
31. Липидус А.Л., Елисеев О.Л., Крючков М.В. Получение углеводородов из синтез-газа, забалластированного азотом. *Технология нефти и газа*. 2011. № 5. С. 9–12.
32. Липидус А.Л., Каторгин Б.И., Елисеев О.Л., Крючков М.В. Синтез углеводородов из модельного газа подземной газификации углей. *Химия твердого топлива*. 2011. № 3. С. 26–29.
33. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Астахов А.В., Земляков Н.Д., Меркин А.А., Комаров А.А. Разработка основных технологических решений для опытно-промышленной установки получения синтетических углеводородов из природного газа. *Катализ в промышленности*. 2014. № 3. С. 43–48.

ГЛАВА 2.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОНАПРЯЖЁННОСТЬЮ

И.В. Билера, Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, И.В. Россихин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29,
bilera@icp.ac.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000002

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ – важнейший полупродукт современной нефтегазовой и нефтехимической промышленности. В настоящей главе рассмотрен комплекс вопросов, связанных с технологией получения синтез-газа из метаносодержащих газов различного состава и происхождения в некаталитических гомогенных процессах их парциального окисления. Один из основных промышленных методов получения синтез-газа - некаталитическое парциальное окисление природного газа [1-3]. Этим методом может быть переработано самое разнообразное сырьё: углеводородные газы, жидкие углеводороды, а также тяжёлые нефтяные остатки и кокс. В качестве газового сырья используют природные газы и газы нефтепереработки. В промышленности парциальное окисление природного газа осуществляют в режиме горения в свободном объёме без катализаторов при температурах от 1350 до 1600°C и давлениях 6 МПа и выше [1, 2, 4]. В качестве окислителя используют кислород, коэффициент избытка окислителя составляет примерно 0,30-0,32. В продуктах процесса наряду с H_2 и CO всегда присутствуют продукты полного окисления CO_2 и H_2O , остаточные количества CH_4 и O_2 , а также сажа. Для снижения образования сажи добавляют водяной пар – примерно одну пятую от массы поданного углерода. Отношение основных продуктов H_2 и CO в получаемом синтез-газе находится в пределах 1,7 – 1,9.

К достоинствам технологии парциального окисления относят энергетическую автономность, отсутствие катализаторов и снижение расходов на сжатие синтез-газа вследствие высокого давления в реакторе его получения, малое содержание CO_2 и остаточного метана. К недостаткам метода относят потребность в кислороде, высокую температуру процесса, недостаточное для ряда приложений отношение H_2/CO и образование сажи [5, 6].

Современные промышленные технологии получения синтез-газа достаточно эффективны и проверены временем [1-4], однако они являются технически сложными и энергозатратными, экономически оправданными только для крупнотоннажных установок [7-9]. Поэтому исследованию различных

новых вариантов производства синтез-газа, в том числе при парциальном окислении, в последние годы уделяется большое внимание [10-23].

Одно из преимуществ парциального окисления перед другими методами получения синтез-газа состоит в принципиальной возможности переработки природных газов с высоким содержанием гомологов метана и попутных нефтяных газов в одну стадию без предварительного метанирования или выделения гомологов метана [18]. Такая технология может быть востребована на малоресурсных и удаленных месторождениях, что представляет большой интерес для повышения уровня утилизации ПНГ.

Одним из новых видов газового сырья для получения синтез-газа может стать биогаз. В настоящее время его используют, в основном, в качестве топлива. Высокое содержание CO_2 в биогазе ухудшает его топливные характеристики, а выделение CO_2 из биогаза экономически оправдано лишь при больших объемах его утилизации [24]. Химическая переработка биогаза в синтез-газ является наиболее перспективным вариантом даже при меньших объемах его утилизации, поэтому в настоящее время разрабатывают различные способы конверсии смесей метана и CO_2 в синтез-газ [21, 25-27].

В Институте нефтехимического синтеза Российской академии наук (ИНХС РАН) совместно с рядом других организаций проводились работы по получению синтез-газа из метана методом некаталитического парциального окисления. В работе были использованы химические реакторы на базе модифицированных двигателей: дизельного [14, 28], газового [14, 29] и жидкостного ракетного (ЖРД) [18, 20-23]. Последний из них представляет собой проточный реактор с интенсивным перемешиванием потоков исходных реагентов, турбулентным режимом горения и высокой удельной производительностью. Далее будем называть этот реактор РХПТ – реактор химический с повышенной теплонапряженностью. В настоящей главе представлены результаты исследования конверсии метана, смеси алканов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ (модель ПНГ) и смеси $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ (модель биогаза) в РХПТ.

2. ПРОБЛЕМА САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДАМИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Горение богатых смесей метана и метансодержащих газов может сопровождаться образованием сажи – дисперсного продукта неполного сгорания или термического разложения органических веществ, состоящего в основном из углерода. Наличие сажи среди продуктов парциального окисления было зафиксировано во всех реализованных в промышленности вариантах этой технологии [1, 2, 30]. Сажеобразование ведет к закоксовыванию рабочих поверхностей реактора и трубопроводов, что приводит к нарушению процессов теплообмена и разрушению оборудования. Также содержание сажи в синтез-газе недопустимо при дальнейшем его использовании в каталитических процессах синтеза углеводородов, так как твердые частички сажи закрывают рабочую поверхность катализатора, тем самым, снижая эффективность его работы. Таким образом, сажа является вредным побочным продуктом.

Согласно термодинамическим расчетам [15], образование равновесной концентрации сажи для метано-воздушной смеси возможно только при $\alpha \leq 0.29$. Однако, наличие сажи было зафиксировано в продуктах горения

метано-воздушных смесей при $\alpha = 0.45$ и метано-кислородных смесей при $\alpha = 0.35$ [14, 31]. Экспериментально было установлено, что выход сажи в продуктах парциального окисления метана чувствителен к концентрации кислорода в смеси исходных реагентов и к отношению кислорода к горючим компонентам: увеличение доли кислорода в окислителе при неизменном коэффициенте избытка окислителя α и увеличение α при постоянной доле кислорода в окислителе приводит к уменьшению выхода сажи [14, 15, 31]. Однако, существенное увеличение коэффициента избытка окислителя нежелательно, так как при этом происходит уменьшение равновесного содержания H_2 и CO и увеличение доли продуктов полного окисления. Экспериментально установлено, что для метано-кислородной смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.35$ выход сажи снижается с повышением начальной температуры процесса в диапазоне 20 - 600°C, что соответствует термодинамическим расчетам. Для метано-кислородной смеси с $\alpha = 0.30$ наблюдается максимум при температурах 300-400°C. По-видимому, увеличение выхода сажи для смеси с $\alpha = 0.30$ в области начальных температур 20-350°C объясняется увеличением степени превращения метана с ростом температуры [31].

Образование сажи при горении богатых смесей углеводородных газов – сложный процесс. На выход сажи при парциальном окислении существенное влияние оказывает время пребывания реагентов в зоне высоких температур и значение температуры, а также скорость нагрева смеси реагентов и охлаждения смеси продуктов [31, 32]. Следует также принимать во внимание, что в богатых смесях по мере протекания реакции коэффициент избытка окислителя существенно уменьшается. Так, например, при исходной величине $\alpha_0 = 0.45$ при конверсии кислорода 50%, коэффициент избытка окислителя α снижается до 0.29 [33]. Пребывание такой реакционной смеси в зоне высоких температур будет приводить к образованию сажи, поэтому для минимизации сажеобразования необходимо быстрое охлаждение смеси продуктов.

При парциальном окислении углеводородных газов существуют различные способы снижения сажеобразования: подогрев исходной смеси, добавка водяного пара в зону горения, увеличение коэффициента избытка окислителя и скорости распространения пламени за счет турбулизации потока, а также эффективного воспламенения. Применяют также различные добавки к исходной смеси, которые затормаживают сажеобразование.

При ламинарном горении метано-кислородной смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.30$ в бомбе постоянного объёма выход сажи составляет до 12% по массе от исходного метана [31]. При горении метано-кислородной смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.35$ выход сажи снижается на порядок по сравнению с $\alpha = 0.30$. Однако увеличение α ведет к изменению состава продуктов реакции, который важен для дальнейших процессов синтеза.

В статье [11] указано, что при получении синтез-газа методом некаталитического парциального окисления всегда образуется некоторое количество сажи, и что добавки водяного пара увеличивают ее выход. Однако экспериментально было установлено, что в общем случае это утверждение неверно,

т.к. при малых добавках пара выход сажи проходит через минимум [15, 22, 31]. В статическом реакторе для метано-кислородных смесей с $\alpha = 0.35$ выход сажи снижается на два порядка и более при добавках пара 5–15 мас.% по отношению к метану. Увеличение количества водяного пара до 20% оказывает противоположное действие: выход сажи возрастает, но все же остается меньше, чем без добавок водяного пара. Таким образом, имеется оптимальная величина добавки водяного пара, приводящая к существенно-му снижению выхода сажи. Но присутствие воды в зоне горения снижает температуру пламени и скорость сгорания, что увеличивает объем реактора.

3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ С КИСЛОРОДОМ ИЛИ БОГАЩЕННЫМ ВОЗДУХОМ

В современной технологии некаталитического парциального окисления при горении богатых смесей метаносодержащего сырья с кислородом (или обогащенным воздухом) в традиционных проточных реакторах известны два основных направления.

В первом направлении процесс проводят в ламинарном газовом потоке с разделением его перед воспламенением в специальных горелках (многоканальных реакторах) на большое количество мелких струй. Это позволяет при нестационарном режиме поджига снизить вероятность проскока пламени в камеру смешения. Работы в этом направлении были начаты в Германии в середине 30-х годов XX века. К этому же направлению можно отнести и окислительную конверсию метаносодержащего сырья в объёмных проникаемых матрицах с улучшенной рекуперацией выделяемого при горении тепла, при которой сажа практически не образуется [3].

Второе направление развития технологии некаталитического парциального окисления метаносодержащих реагентов в проточных реакторах характеризуется применением турбулентного газового потока (150–300 м/с) без его разделения на отдельные струи (одноканальные реакторы) или при повышенной производительности (многоканальные реакторы) с разделением потока на 5-7 мощных струй, которое начало развиваться в конце 50-х годов XX века [34].

Кроме традиционных проточных реакторов для реализации технологии парциального окисления при горении богатых смесей метаносодержащего сырья были исследованы возможности использования нетрадиционных реакторов на базе энергетических установок [35, 36].

Высокотемпературная некаталитическая окислительная конверсия метана в химическом реакторе полупромышленного масштаба (типовой газовый двигатель фирмы «Ингерсолл Рэнд» мощностью 300 л.с., соединенный с воздушным компрессором производительностью 1500 $\text{м}^3/\text{час}$) впервые была исследована и реализована в опытно-промышленном масштабе в 1950-х годах коллективом сотрудников ГИАП под руководством Я.С. Казарновского [37-39]. Позже этот тип реакторов был назван химическими реакторами сжатия (ХРС) [29, 40].

В качестве горючего использовали богатый газ коксовых батарей аммиачного цеха, который после выделения водорода содержит в основном оксид углерода, метановую и этиленовую фракции. При работе такого ХРС одновременно получается синтез-газ и совершается механическая работа. Производительность ХРС по синтез-газу, содержащему 0.5–0.7% непрореагировавшего метана, составляла 830 м³/час.

В трудах VI Нефтяного конгресса [41] появилось сообщение о получении синтез-газа при парциальном окислении метана в четырёхцилиндровом дизельном двигателе со степенью сжатия 7, приспособленном для проведения химических исследований. Состав продуктов парциального окисления метана при $0.375 \leq \alpha \leq 0.475$ был близок к составу продуктов, получаемому в других реакторах парциального окисления. При проведении процесса в таком ХРС к валу двигателя был присоединен электрогенератор. Сравнение экономических показателей этого процесса в ХРС и процесса каталитической паровой конверсии привело авторов к заключению о более высокой экономической эффективности сочетания парциального окисления в ХРС с выработкой электроэнергии генератором на его валу.

В ХРС при помощи профилирования головки поршня и форкамерного зажигания при высоких температурах и давлениях богатой смеси метаносодержащего сырья с воздухом можно кратковременно организовать мелко-маштабное турбулентное пламя в районе верхней мёртвой точки (ВМТ). Однако из-за прочностных характеристик кривошипно-шатунного механизма, материалоемкость которого увеличивается при росте максимального давления в ХРС, его работа лимитируется величиной максимального давления в камере сгорания. Необходимо иметь в виду, что теплонапряжённость камеры сгорания (т.е. мощность тепловыделения в единице ее объема) в ХРС ограничена температурной стойкостью моторного масла. По-видимому, несмотря на успешные испытания опытных образцов, эти ограничения до сих пор не позволяют внедрить ХРС в химическую технологию.

Другим нетрадиционным типом проточных реакторов в современной технологии парциального окисления при горении богатых смесей метаносодержащего сырья с кислородом могут стать новые проточные реакторы химические с высокой теплонапряжённостью (РХПТ), в конструкции которых используются принципы компоновки камер сгорания современных жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) [22, 23, 42] с турбулентной зоной горения.

Одним из первых образцов таких реакторов был разработанный в конце 90-х годов XX века в НПО «Энергомаш» генератор синтез-газа (ГСГ) для процесса получения синтез-газа парциальным окислением природного газа при использовании кислорода в качестве окислителя [43, 44]. Для исходной метано-кислородной смеси с $\alpha = 0.35 \div 0.45$ выход Н₂ составил 52÷58% об., выход СО – 35÷38% об. Однако в целом этот образец имел много недостатков, и его конструкция до настоящего времени не нашла промышленного применения.

В это же время в Приморском научно-техническом центре РКК «Энергия» совместно с ИНХС РАН и ЗАО «Департамент НП и КО» (С.-Петербург) была создана пилотная установка для получения синтез-газа с использова-

нием проточного реактора на базе ЖРД [14, 15]. Максимальная производительность установки по метану составляла 120 г/с. Зажигание смеси производили при помощи ЖРД малой тяги. Состав рабочей смеси варьировали в пределах $\alpha = 0.35\text{--}0.45$. Конверсия CH_4 составляла до 85%, газообразные продукты процесса были использованы в каталитических реакциях синтеза моторного топлива через стадию получения ДМЭ. Однако в этой установке не была решена проблема сажеобразования.

4. О ТУРБУЛЕНТНОМ ГОРЕНИИ

В богатых метано-кислородных смесях скорости нормального перемещения пламени невелики, в частности для смесей с $\alpha = 0,30 - 0,35$ при начальных температурах 300 - 600°C и давлении 15 ата, они находятся в пределах 7 – 42 см/с [15]. Малые скорости горения и большие времена сгорания могут оказать неблагоприятное влияние на применимость метода газозонного парциального окисления газового сырья для промышленного получения синтез-газа. Хорошо известно, что скорость горения в турбулентном потоке значительно выше, чем в ламинарном [45, 46]. В работах [14, 15] экспериментально было показано, что время сгорания богатых метан-кислородных смесей в бомбе постоянного объёма можно сократить в 20-30 раз при использовании форкамерного зажигания, вызывающего в ней турбулентность. При этом скорость горения богатых смесей в турбулентном потоке может быть увеличена по сравнению со скоростью нормального ламинарного горения в 5-7 раз. Таким образом, камеры сгорания с турбулентной зоной горения более производительны и менее металлоёмки по сравнению с камерами сгорания с ламинарными пламенами.

Различают два вида турбулентного горения: горение однородной предварительно перемешанной газовой смеси и горение турбулентных потоков горючего и окислителя, которые перемешиваются в ходе процесса горения.

Турбулентные пламена предварительно не перемешанной смеси горючего и окислителя интересны с точки зрения практических энергетических приложений. Они возникают в реактивных двигателях, в дизельных двигателях, паровых котлах, горелках и водородно-кислородных ракетных двигателях. Турбулентное горение предварительно перемешанной смеси имеет место в различных двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием (двигатели с циклом Отто) и в форсажных камерах реактивных двигателей.

В подавляющем большинстве энергетических установок для обеспечения полноты сгорания и по соображениям безопасности применяют турбулентное горение предварительно не перемешанной смеси с $\alpha \approx 1.0\div 1.05$. Пламена такой смеси светятся из-за излучения частиц сажи, которые образуются в результате химических реакций в элементах объёма с малыми α . Поэтому в существующих химических производствах получения синтез-газа после химических реакторов парциального окисления метаносодержащего сырья устанавливают аппараты очистки от сажи.

Для уменьшения сажеобразования в проточных реакторах парциального окисления богатых смесей предпочтительней использовать предварительно перемешанные смеси. Если использовать модель зоны горения как совокуп-

ность микроламинарных пламен [46], то время турбулентного смешения $\tau_{см}$ равно отношению масштаба турбулентности l_0 к пульсационной скорости

$$\tau_{см} = \frac{l_0}{u_{пульс}} \quad (2.1)$$

Время протекания химической реакции при температуре горения $T_{гор}$ может быть выражено через нормальную скорость пламени u_n и толщину фронта ламинарного пламени $l_{лам}$:

$$\tau_{хим} = \frac{l_{лам}}{u_n} \quad (2.2)$$

Заметим, что при $\tau_{см} < \tau_{хим}$ возникает мелкомасштабная турбулентность, а при $\tau_{см} > \tau_{хим}$ – крупномасштабная.

На диаграмме Борги (рис. 1) [47-49] видно, что при турбулентном горении структура реакционной зоны может быть трех типов: с образованием островков, разорванный фронт пламени и режим идеального перемешивания исходных реагентов и продуктов горения в зоне мелкомасштабного турбулентного горения. Для последнего нормированный максимальный масштаб турбулентных вихрей ($l_0/l_{лам}$) должен соответствовать условию, при котором число Дамкеллера $D_a < 1$. При мелкомасштабной турбулентности химические превращения практически не зависят от процессов переноса и описываются уравнениями химической кинетики.

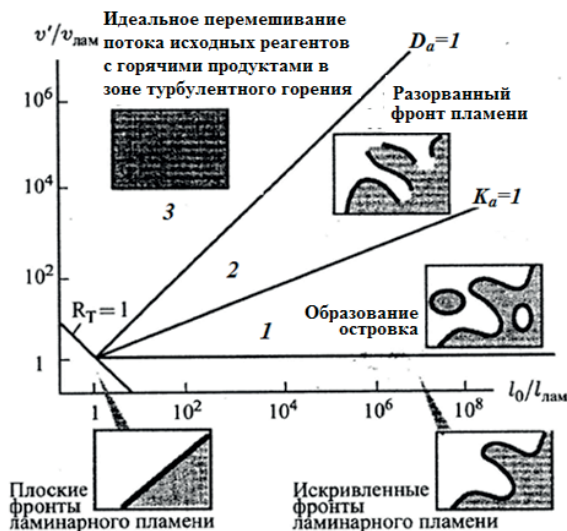


Рис. 1. Диаграмма Борги классификации турбулентных пламен при горении предварительно перемешанных горючего и окислителя.

Число Дамкелера $D_a = t_0/t_{\text{лам}} = l_{\text{овлам}}/l_{\text{лам}}$, $v'=1$ – граница между мелко-масштабными турбулентными пламенами и пламенами с разорванными фронтами; число Карловитца $K_a = t_{\text{лам}}/t_k = l_0/l_{\text{лам}} = v'/v_{\text{лам}}$ – граница между турбулентными пламенами с разорванными фронтами и с образованием островков, где $l_{\text{лам}}$ – толщина фронта ламинарного пламени, l_0 – масштаб длины турбулентного вихря, v' – флуктуация скорости турбулентного горения, $v_{\text{лам}}$ – нормальная скорость ламинарного пламени, t_0 , $t_{\text{лам}}$, t_k – временные масштабы турбулентного теплообмена ламинарного пламени и диссипации турбулентной энергии по Колмогорову.

Таким образом, для эффективного проведения химических процессов в проточных реакторах гомогенного парциального окисления метансодержащего сырья целесообразно перед камерой сгорания сначала создать изотропный турбулентный поток предварительно перемешанной смеси горючего и окислителя, а затем организовать в камере сгорания зону горения с мелкомасштабной турбулентностью. Если использовать модель зоны горения как совокупность микроламинарных пламен [47], то зона горения выглядит как ячеистая структура [50]. В каждой ячейке скорость газа хаотически меняется во времени. Мгновенное значение скорости удобно представить в виде суммы средней и пульсационной величины:

$$V = \bar{V} + U$$

где V – мгновенное значение скорости газа, \bar{V} – среднее значение скорости газа, U – пульсационная составляющая скорости газа.

Связь между скоростями движения газов в разных точках, разделенных расстоянием (y), в общем потоке определяется через коэффициент корреляции $R(y)$ пульсационных скоростей молекул газа в разных точках:

$$R(y) = \frac{\bar{U}_1 \bar{U}_2}{\sqrt{\bar{U}_1^2} \sqrt{\bar{U}_2^2}} \quad (2.3)$$

Если $R(y)=0$, то связи между двумя скоростями нет, и потоки газа в этих точках не участвуют в образовании общего вихря. Поэтому коэффициент корреляции пульсационных скоростей газа для точек, взятых в разных ячейках зоны горения, равен нулю. Масштаб вихря зависит от линейных размеров ячейки внутри зоны горения, и если $y > l_0$, то $R(y) = 0$. Следовательно, в каждой ячейке зарождается свой вихрь. Масштаб турбулентности l_0 определяется по формуле [51]:

$$l_0 = \int_0^{\infty} R(y) dy \quad (2.4)$$

Масштаб вихря тем меньше, чем меньше градиент температуры и больше скорость потока. Поэтому при мелкомасштабной турбулентности пламени ($Da < 1$) в зоне горения достигается идеальное перемешивание исходных реагентов и продуктов сгорания на молекулярном уровне, при котором градиенты температуры и концентрации стремятся к нулю.

Таким образом, увеличивая теплонапряженность камеры сгорания и, как следствие, уменьшая масштаб вихрей, можно создать условия для уменьшения градиентов температур и концентраций в зоне реакции.

5. КОНЦЕПЦИЯ КОМПОНОВКИ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА ХИМИЧЕСКОГО С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОНАПРЯЖЕННОСТЬЮ (РХПТ) ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С КИСЛОРОДОМ

В 2011 году ИНХС был запатентован способ одностадийного получения синтез-газа при горении и устройство для его осуществления [23]. Это устройство стало прототипом двухкамерного РХПТ, состоящего из камеры смешения и камеры сгорания, в которой парциальное окисление метансодержащего сырья необходимо приблизить к режиму мелкомасштабного турбулентного горения (рис. 2).

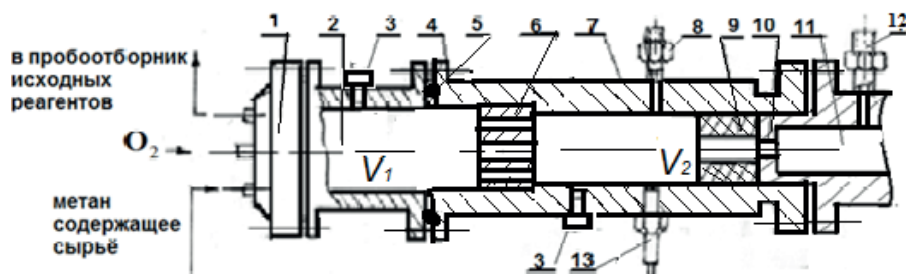


Рис. 2. Общая блок-схема для сборки различных компоновок конструкции РХПТ.

1 – центробежная форсуночная головка от ЖРД МДТО-123; 2 – камера турбулентного смешения; 3 – датчик давления; 4 – крепёжные болты; 5 – уплотнительное алюминиевое кольцо; 6 – турбулизатор; 7 – корпус камеры сгорания; 8 – штуцер для подачи дополнительного кислорода при поджиге; 9 – керамическая вставка; 10 – выходное критическое сечение камеры сгорания; 11 – камера для отбора проб продуктов сгорания; 12 – штуцер для отбора проб продуктов сгорания; 13 – свеча зажигания.

Основные трудности при создании конструкции такого РХПТ (рис. 2) связаны с созданием смеси предварительно перемешанных горючего и окислителя в камере турбулентного смешения (2), а также с созданием в камере сгорания зоны горения этой смеси с мелкомасштабной турбулентностью, при которой скорость химических превращений перестает зависеть от процессов турбулентного тепло- и массопереноса.

Известно, что в камерах сгорания ЖРД, на вход которых горючее и окислитель подаются в различных соотношениях, обеспечить идеальное перемешивание реагирующих газов достаточно сложно. Каждая из механических систем в отдельности (двухкомпонентные форсунки разных типов, турбулизаторы, предварительная камера смешения) не способна перемешать компоненты до молекулярного уровня при заданной производительности.

Чтобы решить эту проблему, мы использовали несколько механических систем турбулизации раздельных потоков исходных реагентов, входящих в РХПТ (рис. 2). Для этого на входе в камеру турбулентного смешения (2) установили центробежную форсуночную головку (1), обеспечивающую критический перепад давления. В такой камере между форсуночной головкой и антипроскоковым устройством (4) образуется зона перемешивания.

В ней происходит предварительное перемешивание исходных компонентов за счет газодинамических противотоков, образующихся при наличии выходного критического сечения (5) камеры турбулентного смешения.

В застойных зонах около форсуночной головки и в зоне перемешивания образуются вихри разной масштабности. Крупномасштабные вихри совместно с потоками газа двигаются к выходному критическому сечению (5), где они распадаются на более мелкие и, частично отражаясь, начинают двигаться в противоположном направлении, образуя внутри камеры смешения газовые противотоки. Большая плотность газовых противотоков внутри камеры смешения дополнительно способствует перемешиванию горючего и окислителя.

Однако, чтобы достигнуть в зоне горения мелкомасштабной турбулентности, необходимо в камере сгорания перед свечой зажигания создать изотропное турбулентное течение предварительно перемешанной смеси горючего и окислителя. Известно [52], что турбулентное течение, возникающее при движении газового потока через неподвижную решетку, можно рассматривать как изотропное турбулентное течение. Поэтому на пути высокоскоростного потока смеси горючего и окислителя, выходящего из выходного критического сечения (5), установлен турбулизатор (6) (решётка с круглыми отверстиями). При торможении потока перед турбулизатором в застойных зонах перед ним частично перемешанная смесь горючего и окислителя дополнительно перемешивается, и на выходе из турбулизатора перед свечой зажигания образуется изотропный турбулентный поток.

Для получения максимального количества полезного продукта в камере сгорания РХПТ необходимо обеспечить такую зону турбулентного горения, чтобы во всем ее объеме минимизировать градиенты термодинамических параметров при наибольшей мощности тепловыделения. Создать такую зону турбулентного горения предварительно перемешанных смесей реагентов возможно только в режиме мелкомасштабного турбулентного горения, при котором достигается идеальное перемешивание реагирующих газов (рис. 1). С этой целью на выходе из камеры сгорания (7) мы установили выходное критическое сечение (10). В этой камере между турбулизатором (6) и ближайшей точкой зоны горения за счет газодинамических противотоков происходит перемешивание холодной смеси реагентов с горячими продуктами горения.

За турбулизатором (6) внутри зоны горения образуются вихри разной масштабности. Крупномасштабные вихри совместно с потоками газа двигаются к выходному сечению (10), где они распадаются на более мелкие и, отражаясь, начинают двигаться в противоположном направлении, образуя газовые противотоки. Наличие большой плотности газовых противотоков внутри камеры сгорания при высоком давлении после поджига способствует реализации зоны горения с практически мелкомасштабной турбулентностью. Этому способствует также увеличение теплонапряженности камеры сгорания.

Скорость горения газовых смесей зависит от коэффициента избытка окислителя α . Для богатых смесей, чем меньше α , тем меньше скорость турбулентного горения. В наших работах использовали богатые смеси со

значениями $0.3 < \alpha < 0.41$. В этом диапазоне значений α был проведен экспериментальный поиск оптимального объёма камеры сгорания лабораторного РХПТ (рис. 2).

6. КОМПОНОВКИ РХПТ С МЕЛКОМАСШТАБНЫМ ТУРБУЛЕНТНЫМ ГОРЕНИЕМ

Основными проблемами при организации процесса гомогенного парциального окисления богатых смесей метаносодержащего сырья с кислородом или обогащённым воздухом являются:

- осуществление эффективного поджига богатых смесей;
- достижение устойчивого горения в режиме мелкомасштабной турбулентности;
- подавление сажеобразования;
- достижение практически полной конверсии кислорода и увеличения конверсии метаносодержащих газов.

6.1. Постановка задачи и цель экспериментов

При использовании в качестве окислителя воздуха в смеси присутствует большое количество азота, поэтому более половины тепловыделения при горении идёт на его нагрев, что снижает теплонапряжённость камеры сгорания (7) и затрудняет образование мелкомасштабной турбулентности в зоне горения. Поэтому наши эксперименты были направлены на решение перечисленных выше задач с использованием в качестве окислителя кислорода или воздуха, обогащенного кислородом без предварительного нагрева смеси реагентов. Это позволяет снизить себестоимость синтез-газа.

Одной из целей данной экспериментальной работы был поиск конструкции РХПТ, в камере сгорания которого при парциальном окислении предварительно перемешанных смесей метаносодержащих газов с кислородом ($0.27 < \alpha < 0.34$) формировалась бы зона горения с мелкомасштабной турбулентностью. В такой зоне горения будет достигаться более полная конверсии исходных реагентов, а также большая удельная производительность реакционного объёма, чем в существующих промышленных проточных реакторах.

6.2. Экспериментальное оборудование

6.2.1. Оборудование огневого стенда ИНХС РАН

На рис. 3 представлена схема основного оборудования огневого стенда ИНХС РАН [20], размещенного в специальном взрывобезопасном боксе с мощной вытяжкой продуктов сгорания. На стенде надёжно укреплены РХПТ, подводящие к нему магистрали окислителя и горючего, а также магистрали, идущие к вакуумной системе отбора проб. Окислитель и горючее подаются в камеру смешения (1) через редукторы (12) из соответствующих газовых баллонов (9, 10), расположенных в разных шкафах вне бокса. Кроме того, на стенде размещены пробоотборники для исходных реагентов (на схеме не показаны) и для продуктов горения (7), которые перед эксперимен-

том откачиваются форвакуумным насосом (8), регулировочные вентили, отсечные электромагнитные клапаны (ЭМК) (6), включаемые и отключаемые в ходе огневого эксперимента при помощи программируемой автоматической системы управления (АСУ), запускаемой персональным компьютером (ПК), в котором запоминаются оцифрованные при помощи аналого-цифровых преобразователей (АЦП) сигналы с датчиков давления (13).

В качестве окислителя использовали технический кислород или воздух с небольшой добавкой инертного газа (внутренний стандарт для ГХ), а в качестве горючего – метан и модельные смеси природного газа, ПНГ и биогаза.

На стенде проведены испытания нескольких различных конструктивных компоновок РХПТ с целью поиска конструкции с оптимальными значениями теплонапряжённости камеры сгорания.

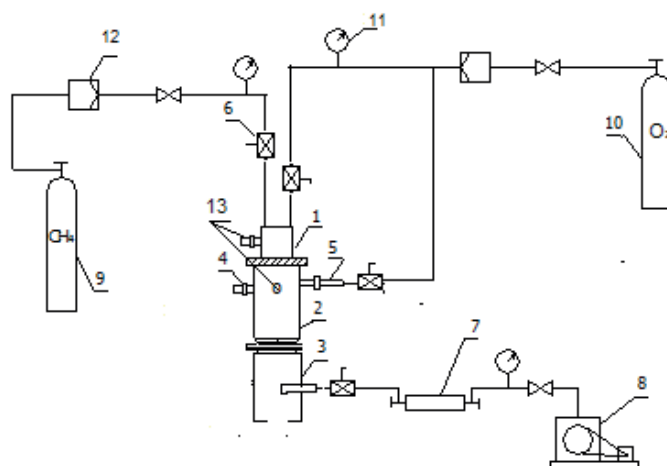


Рис 3. Схема оборудования огневого стенда с РХПТ для получения синтез-газа при исследовании парциального окисления метана кислородом.

1 – камера смешения реагентов с критическим выходным сечением; 2 – камера сгорания с критическим выходным сечением; 3 – камера отбора проб продуктов горения; 4 – свеча зажигания; 5 – штуцер подачи дополнительного кислорода при поджиге; 6 – электромагнитные клапаны (ЭМК); 7 – пробоотборник; 8 – форвакуумный насос; 9 и 10 – баллоны с газами; 11 – стрелочные манометры; 12 – редукторы; 13 – датчики давления.

6.2.2. Измеряемые и регулируемые величины

Объёмные расходы горючего и окислителя по отдельности измеряли расходомером во время холодных продувок реактора.

Давление горючего и кислорода перед форсуночной головкой измеряли манометрами.

Химический состав смесей исходных реагентов определяли по соотношению объёмных расходов окислителя и горючего и ГХ анализом.

Химический состав сухих смесей газообразных продуктов сгорания определяли методом газовой хроматографии. Пробоотборник для продуктов сгорания был разборным с целью визуального обнаружения сажевых частиц и возможности его промывки перед каждым опытом.

ГХ анализ перманентных газов и CO_2 выполняли на двух аналитических колонках: капиллярной Molsieve 5A PLOT и набивной Hayser Q, соответственно, в качестве детекторов использовали микрокатарометр и катарометр. Разделение углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ (детальное) и $\text{C}_5 - \text{C}_6$ выполняли на капиллярной колонке CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT $50 \times 0.53 \times 10$, детектор – ПИД.

Значение α регулировали расходом окислителя, изменяя его давление перед входом в форсуночную головку при постоянном расходе горючего.

Временные зависимости давления в камерах смешения и сгорания (рис. 4) регистрировали по показаниям малоинерционных индукционных датчиков давления (13) (рис. 3).

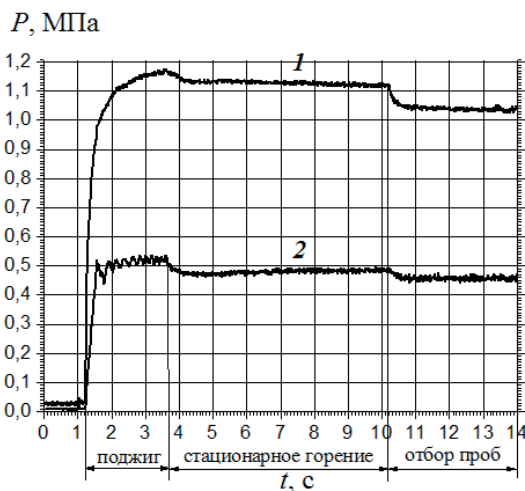


Рис. 4. Временные зависимости давлений в камерах смешения (1) и сгорания (2).

По показаниям датчиков давления контролировали критический перепад на форсуночной головке и выходных критических сечениях камер смешения и сгорания.

На рис. 4 видно, что время нестационарного режима поджига от свечи зажигания составляло ~ 2.5 с. В течение этого времени для уверенного поджига богатых смесей после турбулизатора к свече зажигания подавали небольшой поток дополнительного кислорода, чтобы около свечи зажигания было достигнуто значение $\alpha=0.6$. Время стационарного горения исходных реагентов в диапазоне $0.27 < \alpha < 0.34$ после выключения свечи и отсечки потока дополнительного кислорода составляло около 10 с. Время синхронного отбора проб из камер смешения и сгорания составляло 4 с. Небольшой спад давлений связан с уменьшением расходов основных газовых потоков).

Максимальный реакционный объём (V_r , см. рис. 2) камеры сгорания измеряли по объёму заполняющей его воды (62 см^3) при заглушенном выходном критическом сечении. Объём камеры сгорания при наличии керамической вставки (9) разных объемов определяли как разность максимального объёма камеры сгорания и объёма вставки.

6.3. Влияние α на режим турбулентного горения богатых метано-кислородных смесей

При компоновке РХПТ1 без керамических вставок было выполнено исследование парциального окисления не нагретых метано-кислородных смесей в диапазоне значений $0.27 < \alpha < 0.34$ при давлении в камере сгорания около 5 атм. В табл. 2 приведён состав технического метана, использованного в наших экспериментах в качестве горючего. В качестве окислителя применяли кислород с малой добавкой неона, который служил внутренним стандартом при сведении элементного баланса между исходными смесями горючего с окислителем и продуктов сгорания. Расход горючего составлял 2.38 г/с и был неизменным во всех экспериментах.

Таблица 2. Состав (% об.) горючего по данным ГХ анализа.

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	Сумма
97.98	1.41	0.44	0.07	0.07	0.01	0.01	100.00

В табл. 3 даны составы смесей и их массовые расходы после камеры смешения при разных значениях α . А в табл. 4 даны составы продуктов после камеры сгорания при разных α .

Таблица 3. Составы смесей и их массовые расходы после камеры смешения при разных значениях α .

α	0.27			0.30			0.34		
	v_i	μ_i	G_m	v_i	μ_i	G_m	v_i	μ_i	G_m
Компоненты	%об.	%вес	г/с	%об.	%вес	г/с	%об.	%вес	г/с
Ne	0.78	0.71	0.04	1.04	0.93	0.05	1.07	0.94	0.05
O ₂	34.9	50.9	2.52	37.8	54.1	2.86	40.5	56.9	3.22
CH ₄	62.7	45.7	2.26	59.8	42.8	2.26	57.3	40.3	2.28
C ₂ H ₆	1.03	1.41	0.07	0.95	1.28	0.07	0.83	1.09	0.06
C ₂ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₈	0.33	0.66	0.03	0.30	0.60	0.03	0.26	0.50	0.03
iso-C ₄ H ₁₀	0.05	0.14	0.01	0.05	0.13	0.01	0.04	0.11	0.01
n-C ₄ H ₁₀	0.05	0.14	0.01	0.05	0.13	0.01	0.04	0.11	0.01
iso-C ₅ H ₁₂	0.01	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00
n-C ₅ H ₁₂	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00
СУММА	100	100	4.95	100	100	5.29	100	100	5.65

Таблица 4. Составы продуктов после камеры сгорания при разных α .

α	0.27			0.30			0.34		
G_m , г/с	4.95			5.29			5.65		
	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i
Компоненты	%об.	%об.	%вес	%об	%об	%вес	%об.	%об.	%вес
Ne	0.48	0.44	0.71	0,91	0,71	0,93	1,12	0,78	0,94
H ₂	60.0	55.5	8.94	47,0	37.0	4.84	39.1	27.3	3.27
O ₂	0.32	0.30	0.77	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	31.9	29.5	66.6	30,2	23.8	43.5	34.1	23.7	39.9
CO ₂	1.39	1.28	4.55	4,20	3.30	9.51	3.74	2.61	6.89
CH ₄	4.79	4.43	5.71	15,1	11.9	12.4	18.7	13.0	12.5
C ₂ H ₆	0.01	0.01	0.03	0,05	0.04	0.07	0.06	0.04	0.07
C ₂ H ₄	0.16	0.15	0.34	0,45	0.35	0.65	0.56	0.39	0.65
C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.01	0,00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C ₃ H ₆	0.00	0.00	0.01	0,01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03
C ₂ H ₂	0.90	0.83	1.74	2,00	1.57	2.68	2.48	1.73	2.70
Аллен	0.01	0.01	0.02	0,02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04
Метилацетилен	0.01	0.01	0.04	0,04	0.03	0.09	0.05	0.04	0.09
Бензол	0.01	0.01	0.05	0,02	0.02	0.09	0.03	0.02	0.09
H ₂ O		6.97	10.1		21.3	25.1		30.3	32.8
ΔC		0.53	0.33		0.0	0.00		0.00	0.00
СУММА	100	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ /CO по ГХ	1.88			1.56			1.15		
CO/CO ₂ по ГХ	22.96			7.19			9.11		
МВ _{исх} , г/моль	21.95			22.36			22.75		
МВ _{прод} , г/моль	12.41			15.28			16.66		
$k_{\text{моль}} = \text{МВ}_{\text{исх}} / \text{МВ}_{\text{прод}}$	1.77			1.46			1.36		

Изменение значений α осуществляли увеличением расхода окислителя. Как видно из табл. 3, это приводило к увеличению массового расхода (G_m) и уменьшало время пребывания (τ) в камере сгорания РХВ:

$$\tau = \frac{V_2 \times P_{KC}}{G_m \times \frac{R}{MB} \times T_{KC}} \quad (2.5)$$

где V_2 – реакционный объём камеры сгорания (рис. 2); P_{KC} – давление в камере сгорания; G_m – массовый расход газов; R – газовая постоянная; MB – средний молекулярный вес газов; T_{KC} – средняя температура газов в камере сгорания.

Отметим, что при увеличении массового расхода через турбулизатор снижается температура газов перед зоной горения, что приводит к увеличению времени задержки воспламенения. Поэтому зона горения отодвигается к критическому сечению на выходе из камеры сгорания, и время пироли-

ческих превращений метана после зоны горения уменьшается. Как видно из данных табл. 4, в исследованном диапазоне параметров при росте значения α количество непрореагировавшего метана увеличивается даже при полной конверсии кислорода, несмотря на то, что в пиролизических реакциях метана выходы этилена и ацетилена несколько увеличиваются.

Таким образом, при увеличении α селективность образования синтез-газа падает и уменьшаются молярные отношения H_2/CO и CO/CO_2 , являющиеся его важными характеристиками. В то же время из данных табл. 4 видно, что при росте значения α достигается полная конверсия кислорода.

6.4. Получение синтез-газа при горении смеси биогаза с кислородом в РХПТ1)

6.4.1. Результаты экспериментов

Результаты экспериментов по получению синтез-газа из биогаза приведены в табл. 5 и 6. Видно, что в диапазоне значений $\alpha = 0.32$ – 0.36 и соответствующих расходах исходных реагентов значения адиабатических температур продуктов сгорания находятся в интервале 2200–2400 К, а теплонапряжённость – в интервале 160 000–200 000 кВт/м³ (табл. 6).

Таблица 5. Расходы реагентов и результаты ГХ анализа газа из камеры смешения при разных α .

α	Расходы, моль/с		Составы проб из камеры смешения, % об.				
	$F_{\text{окисл}}$	F_0	O ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
0.32	0.0511	0.1553	31.7	19.1	46.9	0.70	0.33
0.34	0.0536	0.1578	32.8	18.8	46.2	0.70	0.32
0.344	0.0542	0.1584	33.0	18.7	46.0	0.70	0.32
0.35	0.0556	0.1597	33.5	18.5	45.6	0.70	0.32
0.36	0.0562	0.1604	33.8	18.4	45.4	0.70	0.32

F_0 – суммарный молярный расход окислителя и горючего.

Таблица 6. Состав продуктов сгорания по результатам ГХ анализа и элементного баланса между ними и смесью из табл. 5.

α	Конверсии			Продукты сгорания, % об.							H ₂ /CO	T _{прод}	W _Q
	Y _{CH₄}	Y _{O₂}	Y _{CO₂}	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	H ₂ O	ΔC		К	кВт/м ³
0.32	92.0	94.1	34.0	31.7	22.2	8.5	2.6	1.2	29.7	1.7	1.4	2250	161000
0.34	91.3	100.0	26.1	33.1	26.5	9.5	2.8	1.4	25.1	0.6	1.3	2250	164000
0.344	90.7	98.1	33.5	33.0	27.8	8.5	2.9	0.9	24.8	0.6	1.2	2260	179000
0.35	92.8	99.4	30.7	34.2	28.9	8.6	2.2	0.9	23.6	0.4	1.2	2400	203000
0.36	92.8	99.3	40.9	28.7	26.3	7.7	2.3	0.9	31.6	1.2	1.1	2440	230000

Примечание. H₂O и ΔC приведены по элементному балансу. W_Q и $T_{\text{прод}}$ – значения теплонапряжённости в камере сгорания и адиабатической температуры продуктов сгорания. $T_{\text{прод}}$ оценивали по равенству массовых энтальпий смесей исходных реагентов и продуктов сгорания.

При этом достигается практически полная конверсия CH_4 и O_2 и конверсия CO_2 от 26 до 41% при мольных соотношениях H_2/CO 1.4–1.1 и практически постоянном выходе H_2O . При значениях $\text{Da} < 1$ (рис. 1) влиянием конвективного тепло- и массопереноса на макрокинетику химических процессов можно пренебречь. Поэтому на стационарных режимах работы РХПТ при численном моделировании возможно применение хорошо известной химикам-технологам модели реактора идеального вытеснения (COMSOL 3.5a) [53]. При расчетах мы использовали известный механизм GRI-Mech.3.0 [54], который состоит из 311 обратимых и 12-ти необратимых стадий.

Модель дает возможность при заданных начальных условиях и механизме химических превращений рассчитать профили мольных выходов продуктов сгорания и их температуры в различных сечениях цилиндрического реактора.

6.4.2. Результаты численных расчётов и их сопоставление с экспериментом

Начальные расчётные температуры $T_0 = 1075$ К (для $\alpha = 0.36$) и $T_0 = 1100$ К (для $\alpha = 0.344$) были подобраны такими, чтобы выход H_2O при $V_R = V_2$ по результатам численных расчетов (рис. 5) соответствовал данным, приведенным в табл. 6. Такие значения T_0 исходной смеси, входящей в камеру сгорания РХПТ, можно объяснить её нагревом при прохождении через турбулизатор, который в стационарном режиме разогревается из-за интенсивной теплопередачи от зоны горения. Различие между найденными значениями T_0 связано с зависимостями тепловыделения от различных значений α и мольных расходов F_0 .

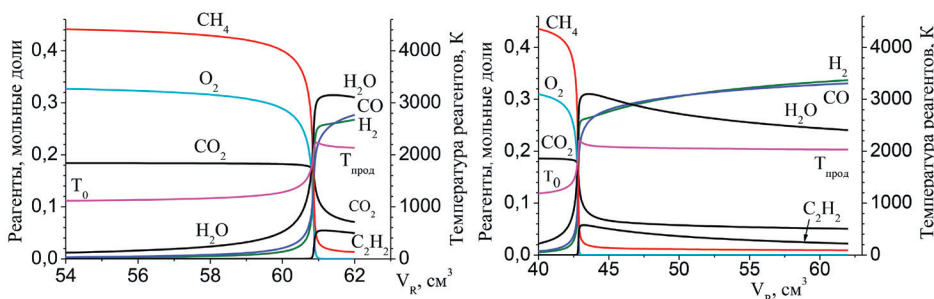


Рис. 5. Профили состава реагентов и продуктов при моделировании парциального окисления биогаза в зонах горения и пиролиза для смесей $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ при $P = 5$ ата. V_R – объём, пройденный газовым потоком. а: $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1075$ К, $F_0 = 0.1604$ моль/с. б: $\alpha = 0.344$, $T_0 = 1100$ К, $F_0 = 0.1584$ моль/с.

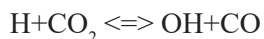
За расчётный объём зоны задержки самовоспламенения нами принят объём, при котором достигается 1/2 максимальной концентрации предпламенного интермедиата H_2O_2 . Зависимость объёмов расчётных зон задержки самовоспламенения от T_0 иллюстрируется рис. 5а и 5б.

За расчётный объём зоны горения принята разность объёмов, соответствующих достижению полной конверсии O_2 и окончанию зоны задержки самовоспламенения. Как показывают результаты моделирования

(рис. 5), объёмы зон горения при увеличении значений α увеличиваются от $V_{гор} = 5.4 \text{ см}^3$ (при $\alpha = 0.344$) до $V_{гор} = 8 \text{ см}^3$ (при $\alpha = 0.36$).

При расчётах за объём зоны пиролиза принимали разность объёмов, соответствующих достижению потоком горячих продуктов критического сечения выходного сопла камеры сгорания ($V_2 = 62 \text{ см}^3$) и завершению горения до полной конверсии O_2 . При большей зоне задержки воспламенения зона горения смещается ближе к критическому сечению камеры сгорания, уменьшая зону пиролиза продуктов сгорания. На рис. 5а и 5б видно, что в зоне пиролиза продолжает увеличиваться конверсия CH_4 и CO_2 при росте выхода H_2 и CO и спаде выхода H_2O , что свидетельствует о протекании брутто-процессов (1) и (2).

Отметим, что модель удовлетворительно согласуется с экспериментально установленной конверсией CO_2 при парциальном окислении биогаза и позволяет оценить температуру продуктов сгорания в критическом сечении камеры сгорания $T_{\text{прод}} = 2135 \text{ K}$ (рис. 5а). Уменьшенное на 300 K значение этой температуры, по сравнению с приведенной в табл. 6 для этих начальных условий, по-видимому, связано с учётом энтальпий радикалов при расчёте по механизму GRI-Mech.3.0. текущей температуры в зонах горения и пиролиза. В зоне горения, в которой, согласно этому механизму, достигаются сверхравновесные концентрации радикалов O , H и OH , конверсия CO , согласно проведенному кинетическому моделированию в работе [27], протекает по обратимой реакции:



При $\alpha = 0.344$ и $T_0 = 1100 \text{ K}$ ($V_{\text{нур}} = 19 \text{ см}^3$, рис. 6б) расчётный выход H_2 , CO и H_2O удовлетворительно согласуется с экспериментом, тогда как экспериментальный выход CO_2 в 1.7 раз превышает расчётное значение. Такое различие может быть связано с тем, что константы скорости реакций с участием CO_2 нуждаются в корректировке.

Удовлетворительное согласие расчётного выхода основных компонентов синтез-газа и H_2O на основе модели идеального вытеснения с экспериментальными данными свидетельствует о корректности использованной модели. Принятое в этой модели допущение об отсутствии температурных и концентрационных градиентов в каждом сечении трубчатого реактора идеального вытеснения, по-видимому, соблюдается в РХПТ, в котором при $\text{Da} < 1$ происходит практически идеальное перемешивание в зоне мелкомасштабного турбулентного пламени.

Следует отметить, что при данной компоновке реактора при $\alpha = 0.34$ и $\alpha = 0.36$ в процессе парциального окисления метано-кислородной смеси концентрация остаточного кислорода составляет менее 0.01% об. (табл. 4), а в этом же реакторе и в этом же процессе со смесью кислорода с биогазом содержание остаточного кислорода в сухих газообразных продуктах равен 0.7% масс (табл. 4), что выше допустимого значения концентрации кислорода (0.15% об.) в синтез-газе, используемом для каталитического синтеза. Поэтому РХПТ1 для парциального окисления биогаза должен быть усовершенствован с целью увеличения теплонапряжённости камеры сгорания.

6.5. Экспериментальное исследование процесса получения синтез-газа при парциальном окислении модельной смеси ПНГ с обогащённым кислородом воздухом в компоновке РХПТ1

В настоящее время имеются новые катализаторы, адаптированные к переработке азотсодержащего синтез-газа в ДМЭ и синтетическое топливо [55, 56]. Вместе с тем, при использовании такого синтез-газа гораздо легче решается проблема теплосъёма в реакторах каталитического синтеза.

В данной работе исследовали превращение модельной смеси ПНГ с обогащённым кислородом воздухом (табл. 7) (Ar был добавлен в качестве внутреннего стандарта).

Таблица 7. Составы исходных реагентов и продуктов парциального окисления в РХПТ1 модельной смеси ПНГ с воздухом, обогащённым кислородом при $\alpha = 0.48$.

Окислитель	Ar – 2.8; O ₂ – 44.4; N ₂ – 52.8						
Горючее	ПНГ	CH ₄ – 90; C ₂ H ₆ – 2.1; C ₃ H ₈ – 5.7; C ₄ H ₁₀ – 2.2					
	Исходная смесь			Продукты сгорания			
	$v_i(\text{ГХ})$	μ_i	G_m	ГХ	v_i	μ_i	G_m
Компоненты	%об.	% вес	г/с	%об.	%об.	%вес	г/с
H ₂	0.00	0.00	0.00	24.3	17.45	0.44	0.115
Ar	2.00	2.97	0.21	2.19	1.57	0.80	0.207
O ₂	31.7	37.7	2.63	0.565	0.405	0.14	0.043
N ₂	37.6	39.2	2.73	41.4	29.6	9.85	2.73
CO	0.00	0.00	0.00	20.4	14.6	4.86	1.35
CO ₂	0.00	0.00	0.00	6.92	4.96	2.59	0.72
CH ₄	25.8	15.4	1.07	3.27	2.34	0.44	0.12
C ₂ H ₆	0.60	0.67	0.05	0.02	0.014	0.01	0.001
C ₂ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.19	0.14	0.05	0.013
C ₂ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.64	0.46	0.14	0.039
C ₃ H ₈	1.63	2.68	0.19	0.042	0.030	0.08	0.004
CH ₃ CCCH ₃	0.00	0.00	0.00	0.003	0.001	0.002	0.001
iso-C ₄ H ₁₀	0.63	1.36	0.09	0.007	0.001	0.005	0.001
n-C ₄ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.010	0.002	0.007	0.002
CH ₃ CCH	0.00	0.00	0.00	0.007	0.001	0.002	0.001
C ₅ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.003	0.001	0.002	0.001
C ₆ H ₁₂	0.00	0.00	0.00	0.000	0.001	0.002	0.001
C ₆ H ₆	0.00	0.00	0.00	0.010	0.002	0.007	0.002
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	52.8	24.5	1.45
ΔC	0.00	0.00	0.00	0.00	24.9	3.76	0.15
Сумма	100.0	100.0	6.96	100.0	100.0	100.0	6.96
H ₂ /CO				1.275			
CO/CO ₂				2.86			
W_{φ} кВт/м ³				1770			

Выбор этого окислителя для модельной смеси ПНГ был обусловлен тем, что в районах добычи и переработки ПНГ обогащенный кислородом воздух – оптимальный вариант [15]. Суммарный расход исходных компонентов составлял 5.8 л/с. Коэффициент избытка окислителя α изменяли в пределах 0.35–0.48.

Было установлено, что свечой зажигания не удастся осуществить поджиг богатых смесей углеводородов и обогащенного воздуха. Поэтому для поджига использовали микро-ЖРД с $\alpha = 0.60$. При этом удалось воспламенить смеси модельного газа с обогащенным воздухом при $\alpha = 0.39$ и выше. Присутствие алканов C_{2+} в рабочей смеси, обычно способствующих воспламенению, не смогло компенсировать разбавления кислорода азотом. Согласно данным табл. 7 содержание остаточного кислорода в продуктах сгорания превышает допустимое (0.15% об.) в процессах каталитического синтеза.

Видно также, что при горении в РХПТ1 смеси ПНГ с обогащенным воздухом и $\alpha = 0.48$ теплонапряжённость камеры сгорания составляет всего 1770 кВт/м³. Из-за пониженной теплонапряжённости в камере сгорания при горении смесей ПНГ с воздухом, обогащенным кислородом, не достигается мелкомасштабная турбулентность и выходы продуктов сгорания существенно зависят от процессов тепло- и массопереноса.

Поэтому при работе со смесями ПНГ – обогащенный воздух для улучшения показателей процесса необходимы предварительный нагрев исходных реагентов, повышение давления в камере сгорания и уменьшение её объёма. Это будет способствовать повышению теплонапряжённости в камере сгорания, увеличению конверсии реагентов даже при сокращении времени пребывания, снижению выходов ацетилена и сажи.

Следует отметить, что обычно при горении появление в продуктах ацетилена сочетается с сажеобразованием. Действительно, во всех современных теориях образования сажи роли ацетилена уделяется большое внимание. Обычно упоминается радикал C_2H как первый интермедиат на пути к саже, в котором содержание атомов углерода больше, чем водорода. Иногда связывают сажеобразование с реакцией бензола с ацетиленом, однако процесс сажеобразования – это процесс образования новой твердой фазы, который кинетически всегда затруднен, и поэтому в гомогенном газофазном процессе преимущество всегда будет иметь такое устройство, в котором время пребывания будет минимальным. Именно в РХПТ благодаря высокой теплонапряжённости время пребывания рабочей смеси в камере сгорания меньше, чем в реакторах других типов.

6.6. Влияние уменьшения объёма камеры сгорания в РХПТ2 на режим турбулентного горения богатых метано-кислородных смесей

По сравнению с компоновкой РХПТ1 в РХПТ2, с целью увеличения теплонапряжённости перед критическом сечении камеры сгорания (10) (рис. 2) реакционный объём $V_2 = 62 \text{ см}^3$ был уменьшен в пять раз путём установки трубчатой керамической вставки (9) с меньшим проходным сечением. Образовавшийся уступ в камере сгорания стал дополнительным газодинамическим источником турбулентности вблизи зоны горения.

В табл. 8 приведены результаты ГХ анализа продуктов горения в РХПТ2. Видно, что, по сравнению с РХПТ1, состав синтез-газа практически не изменился, однако количество остаточного кислорода уменьшилось до значения 0.09% об., допустимого при каталитическом синтезе целевых продуктов. При этом выход ацетилена увеличился до 5.44% об., несмотря на то, что количество остаточного метана возросло. Следует отметить, что при такой компоновке, судя по показаниям датчика давления, после поджига установился стационарный режим вибрационного горения (рис. 6, кривая 1).

6.7. Влияние дополнительного источника турбулентности в РХПТ3 на режим горения богатых метано-кислородных смесей

Для выяснения чувствительности масштаба турбулентности в зоне горения на введение дополнительного источника турбулентности и теплообмена в РХПТ3 между турбулизатором и трубчатой вставкой перпендикулярно газовому потоку был установлен вольфрамовый стержень диаметром 2 мм.

Влияние этого стержня на режим горения и состав продуктов при одном и том же значении α иллюстрируют рис. 6 и табл. 8, в которой приведены результаты ГХ анализа газообразных продуктов горения в РХПТ2 и РХПТ3.

Как видно на рис. 6, при установке стержня вибрационное горение не возникает, горение стабилизируется, и достигается практически полная конверсия не только кислорода, но и метана. По-видимому, присутствие стержня способствует повышению теплонапряжённости, увеличению температуры в ней и, соответственно, конверсию исходных реагентов за меньшие времена. При этом в синтез-газе молярные соотношения основных компонентов устанавливаются на уровне $H_2/CO = 1.18$ и $CO/CO_2 = 8.02$, которые применимы в каталитическом синтезе диметилового эфира. Одновременно выходы этилена и ацетилена снижаются до следовых количеств.

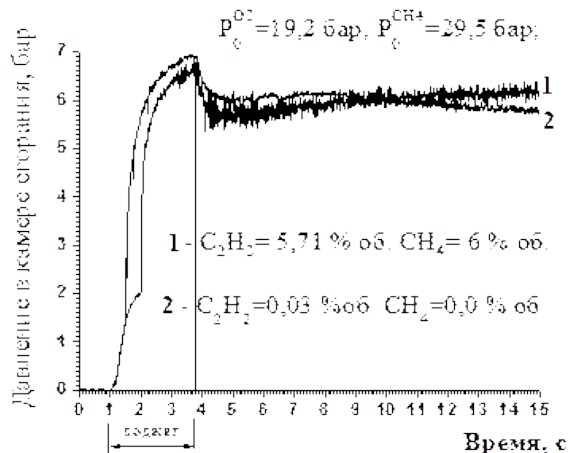


Рис. 6. Временные зависимости давления в камере сгорания при $\alpha=0,28$: 1 – вибрационное (без стержня) и 2 – обычное (со стержнем) горение.

Как видно на рис. 5б, максимальная концентрация ацетилена при парциальном окислении метансодержащего сырья в модели реактора идеального

вытеснения достигается при полной конверсии кислорода. Поэтому, при практически неизменном объеме камеры сгорания РХПТ и одинаковых параметрах исходной смеси реагентов при повышенной теплонапряженности максимум выхода ацетилена сдвигается от выходного сопла к зоне горения. Содержание ацетилена в нашем эксперименте с компоновкой РХПТ3 близко к нулю.

Для такого типа реакторов при одних и тех же начальных параметрах исходных реагентов в одной и той же камере сгорания возможны два устойчивых режима горения [57]. Выход на один из них зависит от условий нестационарного режима поджига, во время которого происходит формирование нестационарной зоны горения.

Таблица 8. Результаты гомогенного парциального окисления метана с кислородом при различных компоновках РХПТ

Компоновка РХПТ	РХПТ1			РХПТ2			РХПТ3		
α	0.27			0.28			0.28		
G_m , г/с	4.95			7.3			7.3		
	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i
	%об.	%об.	%мас	%об.	%об.	%мас	%об.	%об.	%мас
Ne	0.48	0.44	0.71	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0
H ₂	60.0	55.5	8.94	58.7	50.6	7.39	66.3	65.9	11.4
Ar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0
O ₂	0.32	0.30	0.77	0.50	0.43	1.02	0.00	0.00	0.00
N ₂	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
CO	31.9	29.5	66.6	25.85	22.3	46.5	29.8	29.6	72.9
CO ₂	1.39	1.28	4.55	4.31	3.72	12.2	3.71	3.69	14.3
CH ₄	4.79	4.43	5.71	5.48	4.73	5.64	0.18	0.18	0.26
C ₂ H ₆	0.01	0.01	0.03	0.05	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.16	0.15	0.34	0.25	0.22	0.46	0.00	0.00	0.01
C ₃ H ₈	0.002	0.00	0.01	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₆	0.003	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₂	0.90	0.83	1.74	4.45	3.83	7.42	0.04	0.04	0.08
CH ₂ CCH ₂	0.01	0.01	0.02	0.18	0.15	0.46	0.00	0.00	0.01
iso-C ₄ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
n-C ₄ H ₁₀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
C ₃ H ₄ -1	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04	0.23	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00
C ₄ H ₂	0.00	0.00	0.00	0.08	0.07	0.43	0.00	0.00	0.00
C ₆ H ₆	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	0.00	6.97	10.1	0.00	13.8	18.4	0.00	0.55	0.88
СУММА	100	100	100	100	100.0	100	100	0.00	100
H ₂ /CO по ГХ	1.880			1.58			1.18		
CO/CO ₂ по ГХ	23.0			5.99			8.02		

Компоновка РХПТ	РХПТ1			РХПТ2			РХПТ3		
α	0.27			0.28			0.28		
G_m , г/с	4.95			7.3			7.3		
	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i	ГХ	v_i	μ_i
$MB_{исх}$, г/моль	21.95			22.37			22.37		
$MB_{прод}$, г/моль	12.41			13.5			11.4		
$k_{боль} = MB_{исх} / MB_{прод}$	1.73			1.66			1.96		
V_{2^*} , м ³	62×10^{-6}			15×10^{-6}			15×10^{-6}		
W_Q , кВт/м ³	0.46×10^6			1.37×10^6			2.24×10^6		

Примечание. Оценку значений теплонапряжённости осуществляли по формуле:

$$W_Q = \frac{4.18 \times \left(\frac{\Delta H_{прод}^0}{MB_{прод}} - \frac{\Delta H_{исх}^0}{MB_{исх}} \right) \times G_m}{V_{КС}} \quad (2.6)$$

где $\Delta H_{прод}^0$ и $\Delta H_{исх}^0$ [ккал/моль] – стандартные молярные энтальпии, соответственно, смесей исходных реагентов и продуктов сгорания с учётом водяного пара, количество которого определяли по элементному балансу кислорода между смесями исходных реагентов и газообразных продуктов сгорания; $MB_{исх}$ и $MB_{прод}$ [г/моль] – молекулярные веса смесей исходных реагентов и продуктов сгорания, соответственно; G_m [г/с] – массовый расход газового потока через камеру сгорания РХПТ; $V_{КС}$ [м³] – объём камеры сгорания.

7. ОСОБЕННОСТИ И ПРЕИМУЩЕСТВА ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С КИСЛОРОДОМ И ОБОГАЩЁННЫМ ВОЗДУХОМ В РХПТ

В конструкции РХПТ для повышения эффективности влияния газодинамических источников турбулизации потока реагентов необходимо использовать перепады давления на критических сечениях форсуночной головки и выходах из камер смешения и сгорания. Поэтому исходные реагенты должны быть компримированы. Конечно, это требует затрат, но поскольку переработка синтез-газа в целевые продукты всегда ведется при повышенных давлениях, получение синтез-газа, имеющего повышенное давление, имеет свои преимущества. Оценка экономической эффективности такого решения, а также использования в процессе гомогенного окисления метансодержащего сырья обогащённого кислородом воздуха, безусловно, должна быть выполнена профессионалами, которые учтут, что затраты на производство чистого кислорода составляют до 40% стоимости завода по производству синтез-газа [11]).

Если эта оценка покажет целесообразность использования обогащенного воздуха, то соответственно должна быть адаптирована к этому окислителю вся технологическая схема, в которой легче решается проблема теплосъема в реакторах каталитического синтеза, даже при подогреве исходной смеси.

Кроме того, в процессе с применением в качестве окислителя обогащенного воздуха конструкция РХПТ должна обеспечить такой подъем теплонапряженности в камере сгорания, который обеспечит практически полную конверсию кислорода. Важно отметить, что благоприятная оценка экономики новой технологии может кардинально изменить ситуацию с производством синтетического жидкого топлива [58] для автомобильного транспорта и ряда других базовых продуктов, например, метанола.

В процессах гомогенного окисления метана с целью получения синтез-газа важна утилизация тепла реакции. При использовании проточного химического реактора для получения синтез-газа горячие продукты реакции, очищенные от сажи в центрифугах, могут быть поданы на турбину для выработки электроэнергии. Другим способом утилизации тепла может быть подача горячих газообразных продуктов в теплообменник для подогрева исходных реагентов или воды для отопления жилищ в холодных районах газодобычи.

Следует заметить, что после турбины давление газов понизится, и для каталитического синтеза целевых продуктов может потребоваться их дополнительное компримирование.

В последние годы число публикаций, посвящённых вопросам экономики технологий получения синтез-газа из метаносодержащего сырья, постоянно увеличивается, что иллюстрирует актуальность их совершенствования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим следующие преимущества РХПТ по сравнению с существующими проточными реакторами парциального окисления углеводородных газов.

- Эффективное перемешивание компонентов топлива и окислителя в камере смешения в условиях турбулентности, создаваемой центробежными форсунками и противотоками от плоскости критического выходного сопла.
- Высокая скорость распространения пламени в условиях турбулентности, создаваемой на входе в камеру сгорания при помощи специального турбулизатора.
- Перемешивание исходных реагентов и продуктов сгорания на молекулярном уровне в мелкомасштабном турбулентном пламени, образующемся в условиях повышенной теплонапряженности, способствующей интенсификации турбулентных противотоков в камере сгорания.
- Исключительно высокая производительность и низкая металлоемкость камеры сгорания.
- Эффективное перемешивание топлива и окислителя до входа в камеру сгорания и малые времена пребывания в ней способствуют уменьшению сажеобразования.
- Высокие скорость, плотность и, соответственно, газодинамический напор турбулентного потока в камере сгорания препятствуют накоплению отдельных сажевых частиц на ее горячих внутренних поверхностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hiller H., Reimert R. et al. Gas Production: in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
2. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Химическая промышленность сегодня, 2010. №3. С. 6-16.
3. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРА-САНД, 2011. -640 с.
4. Andre Le Gall, Synthesis Gas Processes, GTL Round Table, Moscow, Russia, 20.04.2004.
5. Rostrup-Nielsen J.R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas // Catalysis Today, 1994. Vol. 21. P.257-267.
6. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Processing Technology, 2001. V. 71. P. 139-148.
7. Corke M. GTL Technologies Focus on Lowering Costs. // Oil Gas J. 1998. V. 96. № 38, p. 71.
8. Арутюнов В.С., Лapidус А. Л. Газохимия как ключевое направление развития энергохимических технологий XXI века // Росс. Хим. Ж., 2003. Т. 47. № 2. С. 23-32.
9. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука, 2003. 556 с.
10. Bharadwaj S.S., Schmidt L.D., Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas // Fuel Processing Technology, 1995. Vol. 42. P. 109-127.
11. Aasberg-Petersen K., Hansen J.-H. Bak, Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P. Seier, Nielsen C. Stub, Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R. Technologies for large-scale gas conversion // Applied Catalysis A: General, 2001. V. 221. P. 379-387.
12. Cormier J. M., Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors // J. Phys. D: Appl. Phys., 2002. Vol. 34. P. 2798-2803.
13. Фалькевич Г.С., Топчий В.А., Какичев А.П., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М., Немира К.Б., Нефедов Б.К. Каталитические процессы переработки природного и попутного нефтяных газов в автомобильные топлива // Катализ в промышленности, 2003. №3. С. 10-20.
14. Borisov A.A., Karpov V.P., Politenkova G.G., Troshin K.Ya., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A. «Ignition and combustion of superrich methane mixtures with air and oxygen. Synthesis of syngas In: Combustion and pollution: environmental impact». Edited by Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M.. Moscow: Torus Press Ltd., 2005, P. 87-104.
15. Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Политенкова Г.Г., Колбановский Ю.А. Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 61-68.
16. Enger B. C., Lødeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Applied Catalysis A: General, 2008. Vol. 346. No. 1-2. P. 1-27.
17. Bonneau R. Совершенствование производства синтез-газа // Нефтегазовые технологии, 2010. № 9. С. 88-96. (Перевод: Bonneau R. Upgrade syngas production // Hydrocarbon Processing, 2010. №4).
18. Колбановский Ю.А., Билера И.В., Россихин И.В., Трошин К.Я. Одностадийная конверсия попутного нефтяного и природного газа в синтез-газ в процес-

сах горения и самовоспламенения // Российский химический журнал 2010, том 54, №5, с. 62-69.

19. Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M. Influence of temperature and pressure on the non-catalytic partial oxidation of natural gas // Chem. Product Process Modeling, 2010. Vol. 5. No. 1. P. 1-24.

20. Билера И.В., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Получение синтез-газа при горении метано-кислородных смесей. // Газохимия, 2011. №3-4, С.41-45.

21. Колбановский Ю.А., Билера И.В., Буравцев Н.Н., Россихин И.В. Конверсия биогаза в синтез-газ в реакторе с высокой теплонапряжённостью. // НефтеГазоХимия. 2015, №1, с. 28-32.

22. Способ получения синтез-газа при горении и устройство для его осуществления. Билера И.В., Колбановский Ю.А., Петров С.К., Платэ Н.А., Россихин И.В. Патент РФ № 2320531, 27.03.2008.

23. Способ одностадийного получения синтез-газа при горении и устройство для его осуществления. Билера И.В., Колбановский Ю.А., Россихин И.В., Борисов А.А., Трошин К.Я. Патент РФ № 2412109, 20.02.2011.

24. Baader W., Done E., Brenndorfer M. Biogas in Theory and practice. - Moscow: Kolos. 1982. – P. 148.

25. Havran V., Dudukovic M.P., and Lo C.S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products // Ind.Eng.Chem.Res. 2011. – Vol. 12. – N 50. P. 7089-7100.

26. Ghorbanzadeh A.M., Norouzi S., Mohammadi T. High energy efficiency in syngas and hydrocarbon production from dissociation of CH₄–CO₂ mixture in a non-equilibrium pulsed plasma // J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. Vol. 38. P. 3804-3811.

27. Borisov A.A., Politenkova G.G., Troshin K.Ya., Shamshin I.O., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A. In: Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. – M.: TORUS PRESS, 2009. – P. 226-232.

28. Грунвальд В.Р., Долинский Ю.Л., Пискунов С.Е., Толчинский Л.С., Платэ Н.А., Колбановский Ю.А. Способ получения синтез-газа (Пат. РФ № 2096313, 1997).

29. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Павлов К.И., Платэ Н.А., Аверкиев Ю.В., Александров А.М., Генкин В.Н., Генкин М.В. Химический реактор сжатия для получения синтез-газа (Пат. РФ № 2129462, 1999).

30. Махлин В.А. Сажеобразование и сажеочистка - проблемы технологии парциального окисления углеводородов // Химическая промышленность сегодня, 2006. №8. С. 13-19.

31. Билера И.В., Борисов А.А., Борунова А.Б., Колбановский Ю.А., Королев Ю.М., Россихин И.В., Трошин К.Я. Получение синтез-газ в процессе горения метана: образование сажи и ее физико-химические характеристики // Нефтехимия, 2010. Т. 50. № 5. С. 351-354.

32. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы – М.: Химия, 1972. – 136 с.

33. Билера И.В. Колбановский Ю.А. Закономерности изменения стехиометрических соотношений при сверхглубоких превращениях компонентов в процессах горения // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 10. С. 64-69.

34. Гриненко Б.С. «Окислительный пиролиз метана в высокоскоростном газовом потоке». с.106-114. В сборнике «Химическая переработка нефтяных углеводородов». Отв. Ред. А.В. Топчиев, Изд. АН СССР, М. 1959, 654с.

35. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А., Платэ Н.А. Нетрадиционные химические реакторы на базе энергетических установок // Химическая промышленность, 1995, № 1, 4-7.

36. Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. Энергетические установки в химической технологии // Нефтехимия, 2000, т. 40, №5, с.323-333.
37. Кобозев И.И., Казарновский Я.С., Менделевич И.И. Взрывная конверсия метана. Труды ГИАП. 1957. Вып. VII. С. 155-166.
38. Казарновский Я.С., Дервянко И.Г., Стрежинский А.И. Взрывная конверсия метана. Труды ГИАП. 1957. Вып. VIII. С. 89-105.
39. Казарновский Я.С., Кобозев Н.И., Стрежинский А.И. Взрывная конверсия метана. Труды ГИАП. 1957. Вып. VIII. С. 106-123.
40. Химический реактор сжатия. Щипачев В.С., Колбановский Ю.А., Субботин М.Н., Буравцев Н.Н. АС № 1572690, 22.02.1990.
41. Yamamoto T., Kaneko K., Kuwae K., Hiratsuka K. Production of synthesis gas by internal combustion engine. – In Sixth World Petroleum Congress. Frankfurt/Main. 1963. Sec. IV. P. 429-432.
42. Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A., Petrov S.K., Plate N.A., Rossikhin I.V. Physicochemical fundamentals and technology of nonpolluting burning of toxic waste in a reactor based on a liquid-propellant engine. - Combustion and Pollution: Environmental IMPACT / Ed. by G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik. - М.: Torus Press, 2005. – p.191–206.
43. Каторгин Б.И., Кубиков В.Б. и др. Доклад на совещании в ИНХС РАН по новым топливно-энергетическим технологиям. 26 ноября 1997.
44. Пармон В.Н., Носков А.С., Ечевский Г.В., Ионе К.Г. Переработка углеводородного сырья сибирских газоконденсатных нефтяных месторождений в условиях жестких транспортных ограничений. В сб.: Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Материалы юбилейной научно-практической конференции, 16-18 мая 2000. г. Томск. С. 18.
45. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М. Мир, 1968., С. 592.
46. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980., с. 478.
47. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирования, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М. ФИЗМАТЛИТ. 2003, с. 239,240.
48. Poinot T., Veynante D., Candel S. Diagrams of premixed turbulent combustion based on direct simulation // Proc. Combust. Inst., 1991. Vol. 23. P. 613-619.
49. Candel S., Veynante D., Lacas F., Darabiha N., Rolon C. Current Progress and Future Trends in Turbulent Combustion // Combust. Sci. Technol., 1994. Vol. 98. P. 245-264.
50. Раушенбах Б.В.. Вибрационное горение. М. Физ-мат литература. 1961, с. 474.
51. Беннетт К.О., Майерс Д.Е. Гидродинамика, теплообмен и массообмен. М. «НЕДРА». 1966, с.134
52. Эльтерман В.М. Вентиляция химических производств. М.: Химия, 1980, с. 285.
53. <http://www.comsol.com>
54. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
55. Розовский А.Я., Сливинский Е.В., Лин Г.И., Махлин В.А., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. Экологически чистые моторные топлива и нефтехимические продукты из альтернативного сырья. 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября, 2003: Тезисы докладов. С. 339.
56. Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития, 2005. Т. 13. С. 701-712.
57. Натанзон М.С. Неустойчивость горения. М. «Машиностроение». 1986, С. 242.
58. Моисеев И. И., Платэ Н. А., Терещенко Г. Ф. Энергохимические технологии: энергия и химическая продукция в одном процессе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2001. № 11. С. 1925-1929.

ГЛАВА 3.

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ПРОЦЕССАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ

И.В. Билера, Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, И.В. Россихин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29,
bilera@icp.ac.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000003

Промышленное получение ацетилена из природного газа и другого углеводородного сырья в окислительных процессах является одним из наиболее ярких примеров практически реализованного процесса технологического горения. В настоящей главе рассмотрены различные варианты окислительной конверсии углеводородного сырья в ацетилен, а также влияние сезонных изменений состава попутного нефтяного газа на кинетику получения ацетилена при окислительном пиролизе в проточном реакторе идеального вытеснения.

ВВЕДЕНИЕ

История промышленного производства ацетилена из углеводородного сырья начинается в 40-х годах XX века в Германии [1-5]. В 1940 г. в Хюльсе был запущен завод по производству ацетилена электродуговым методом из метана. В 1942 г. в Оппау фирмой И.Г. Фарбениндустр (I. G. Farbenindustrie) для производства ацетилена был впервые применен процесс парциального окисления метана. После Второй мировой войны фирмой BASF (BASF) производство ацетилена парциальным окислением метана в Германии было возобновлено. В США коммерческое производство ацетилена методом парциального окисления и регенеративного пиролиза углеводородов началось в 1950-х гг.

С 50-60-х гг. XX века использование метана и других углеводородов в качестве сырья для производства ацетилена получило широкое развитие в Германии, США, Италии, СССР и других странах. С тех пор в сырьевой базе мирового производства ацетилена доля углеводородов неуклонно увеличивалась. В 1965 г. она составляла более 28%, из них более 70% приходилось на метан [3]. На рубеже 60-70-х гг. XX века ацетилен потерял конкурентоспособность по сравнению с более дешевым и доступным этиленом и другими олефинами, и мировое производство ацетилена начало снижаться. В ФРГ и США этот процесс происходил за счет закрытия производств, основанных на карбиде кальция. Начиная с 1975 г., в ФРГ ацетилен для химических целей производят почти исключительно из природного газа и газов нефтепереработки [5]. Согласно [4], к 1994 г. в США и Западной Европе более 80% ацетилена производили из природного газа и в качестве

побочного продукта производства этилена. В то же время в Японии и в Восточной Европе основным способом производства ацетилена по-прежнему был карбидный процесс. В России примерно 40% ацетилена производили из природного газа. По данным [6], в СССР в 1970 г. из природного газа получали половину всего производимого ацетилена.

В 50-70 гг. XX века было предложено много различных способов производства ацетилена из углеводородов [1-5, 7-9]. Многие из них были реализованы в промышленном масштабе, некоторые остались на уровне пилотных и лабораторных установок. Предполагали, что некоторые из них, в частности, пиролиз сырой нефти с погружным горением фирмы БАСФ, высокотемпературный пиролиз (НТР) фирмы Хёхст (Hoechst) или плазменный процесс на заводе в Хюльсе окажутся достаточно эффективными для конкуренции ацетилена с этиленом, однако эти надежды не оправдались [5]. Нефтяной кризис 1973 г. лишь на короткое время создал условия возвращения химии ацетилена на ведущие позиции в основном органическом синтезе на базе новых процессов фирм Курёха (Kureha) / Юнион Карбайд (Union Carbide), PCC процесса фирмы Дау (DOW), ACR процесса Курёха (Kureha) / Чиеда (Chiyoda) / Юнион Карбайд (Union Carbide).

Все процессы получения ацетилена являются высокотемпературными процессами, потребляющими большое количество энергии и по сути различающиеся только способом ее получения и ввода в химическую систему. Методы получения ацетилена могут быть разделены на три группы: процессы окислительного пиролиза, электротермические процессы и различные процессы пиролиза. К третьей группе относят регенеративный пиролиз углеводородов на нагретом твердом теплоносителе и гомогенный пиролиз углеводородов в высокотемпературном потоке продуктов сгорания (в топочных газах). Первая и третья группы методов получения ацетилена представляют собой различные варианты технологического горения.

Для каждой группы методов получения ацетилена известно несколько процессов с использованием различных вариантов технологического оформления и различного сырья. Окислительный пиролиз метана или природного газа, состоящего в основном из метана, является наиболее распространенным методом получения ацетилена из углеводородного сырья. В 1965 г. доля этого метода в мировом производстве ацетилена из углеводородов составила более 54% [3].

К 1972 г. в промышленности использовали три метода получения ацетилена из углеводородного сырья: электрокрекинг природного газа, окислительный пиролиз природного газа и гомогенный пиролиз жидкого углеводородного сырья [3]. Согласно обзору специалистов фирм БАСФ, Линде (Linde), Дегусса-Хюльс (Degussa-Hüls), Уде (Uhde) и Хёхст, к 2008 г. экономически оправданными способами получения ацетилена оставались: электрокрекинг природного газа, окислительный пиролиз природного газа, а также производство из карбида кальция, полученного в электродуговых печах [5]. Все остальные некогда популярные способы получения ацетилена при повышении цен на нефть стали неэкономичными.

Несмотря на сильную конкуренцию со стороны олефинов, применение ацетилена в органическом синтезе продолжает играть заметную роль [10].

Это определяется экономической целесообразностью получения ряда продуктов из ацетилена (винилацетат и др.), необходимостью производства продуктов и материалов, которые могут быть получены только из ацетилена (ацетиленовая сажа), увеличением потребления некоторых веществ, для производства которых нельзя использовать этилен (виниловые эфиры, метилпирролидон, винилпирролидон и др.) [3, 11, 12]. Остается возможность увеличения производства ацетилена. Как отмечают авторы обзора [5], «позиции ацетилена в химической промышленности могут быть улучшены, так как имеется достаточное количество ценных продуктов, которые могут быть получены из ацетилена по известным технологиям и с высокими выходами».

ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакция образования ацетилена из элементов



сильно эндотермическая, молекула C_2H_2 термодинамически нестабильна по отношению к элементам вплоть до температуры $\sim 3900^\circ\text{C}$. Низшие парафиновые углеводороды при обычных температурах термодинамически стабильны, но при нагревании их стабильность непрерывно уменьшается, и при температурах выше 1000°C (для метана выше 1200°C) они становятся менее стабильны, чем ацетилен (рис. 1). Температура, при которой ацетилен становится стабильнее алкана, тем ниже, чем больше число атомов углерода в его молекуле. Таким образом, чтобы превратить алкан в ацетилен его необходимо нагреть до температуры выше 1000°C (метан – выше 1200°C) в течение очень короткого промежутка времени, а затем охладить так быстро, чтобы не установилось термодинамическое равновесие.

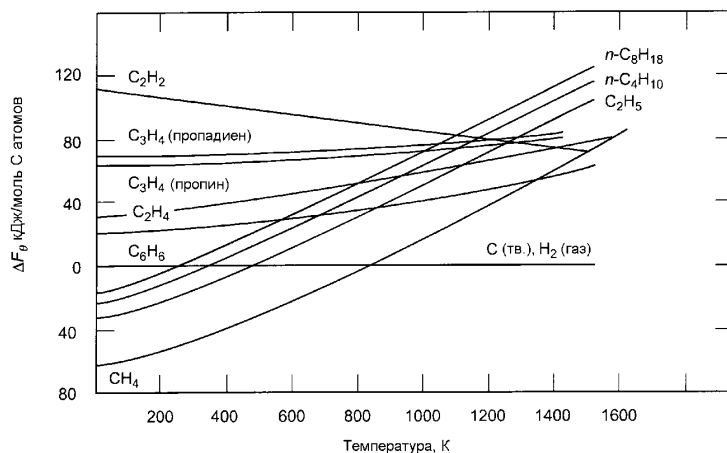


Рис. 1. Зависимость энергии Гельмгольца некоторых углеводородов от температуры.

На рис. 2 приведена диаграмма равновесий в системе углерод – водород для $C/H = 1/4$ при атмосферном давлении. Видно, что исходное соединение CH_4 разлагается на термодинамически выгодные состояния C и H_2 уже при

температурах меньше 1000 К, однако, чтобы равновесное содержание ацетилена превысило 1%, требуется температура более 2300 К. Максимальное равновесное содержание ацетилена 6% достигается при 3000 К. На практике получить ацетилен из метана с большим выходом возможно вследствие того, что скорость образования ацетилена больше скорости распада метана. Это указывает на важность нагрева реагентов с максимально возможной скоростью с тем, чтобы избежать разложения сырья на С и H_2 и увеличить выход ацетилена.

Применение высоких температур для конверсии углеводородов с образованием ацетилена потребовало разработки новых способов передачи тепла и использования специальных огнеупорных материалов. На практике допустимое время реакции находится в пределах 0.1 – 10 мс, а максимальная температура при закалке не должна превышать 400°C. При высоких температурах, необходимых для превращения углеводородного сырья в ацетилен, увеличивается не только скорость образования ацетилена, но и скорость реакции его расхода. Последнюю можно уменьшить, снижая парциальное давление C_2H_2 , уменьшая полное давление, а также использованием разбавителей.

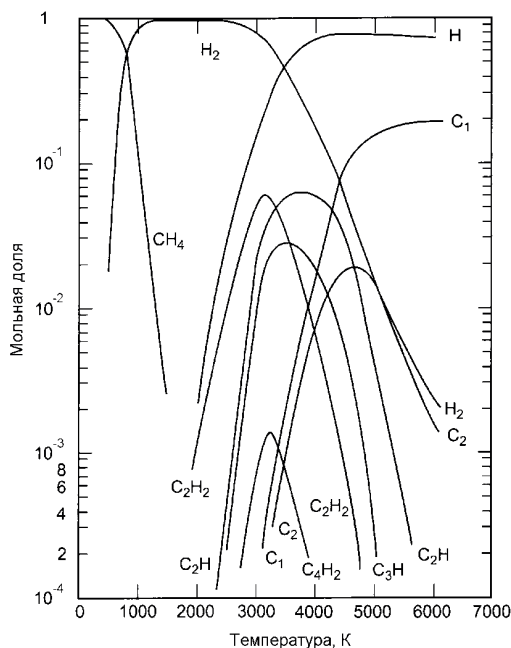


Рис. 2. Диаграмма равновесий в системе углерод – водород для $C/H = 1/4$ при 101.325 кПа (1 атм).

Химические превращения метана и его гомологов, ацетилена и его гомологов, других веществ, образующихся при получении ацетилена в термических, термоокислительных и электротермических процессах, подробно изучены в литературе [13-25]. Особенностью термических и термоокисле-

тельных превращений метана является увеличение реакционной способности продуктов по сравнению с исходным веществом. Такое изменение свойств приводит к увеличению количества нецелевых продуктов и возрастанию вклада побочных реакций. Все это дополнительно указывает на необходимость нагрева реагентов и охлаждения продуктов процесса с максимальной возможной скоростью.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ

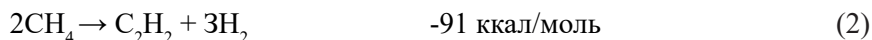
Окислительный пиролиз метаносодержащего углеводородного сырья широко применяется в химической промышленности для производства ацетилена и является одним из наиболее успешных примеров практически реализованного метода получения важнейшего химического продукта в процессе технологического горения.

При окислительном пиролизе углеводородов тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции образования ацетилена, получают в результате сжигания части исходного сырья в атмосфере кислорода. При этом играют роль такие факторы, как скорость горения, пределы взрываемости, время задержки самовоспламенения горючих смесей и т.п. В качестве сырья в процессе парциального окисления могут быть использованы метан и другое углеводородсодержащее сырье. Наибольшее применение находит природный газ, в частности, вследствие своей доступности во многих регионах мира. Кроме того, только в условиях синтеза ацетилена метан может быть превращен в другой углеводород в одном процессе.

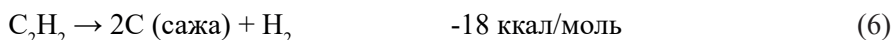
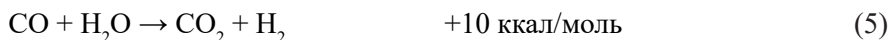
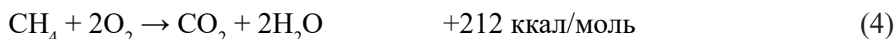
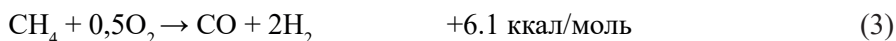
Процессы окислительного пиролиза всех легких углеводородов, начиная с метана, проводят по одинаковой схеме. Исходное углеводородное сырье и определенное количество кислорода отдельно нагревают до подачи в реактор (горелку), где они смешиваются, а затем воспламеняются. При выводе из зоны реакции смесь продуктов быстро охлаждают (закаливают). При этом чаще всего используют воду, что проще всего. Кроме того, известно, что закалка жидкими углеводородами всегда сопровождается образованием значительных количеств сажи (до 350 кг/т C_2H_2), хотя при этом образуется дополнительное количество ацетилена и этилена. Такие процессы обычно называют двухступенчатыми процессами.

Конструкция реактора (горелки) чрезвычайно важна для процессов окислительного пиролиза. Время пребывания газа в реакционной зоне должно быть чрезвычайно коротким, порядка нескольких миллисекунд, кроме того оно должно быть постоянным для всех элементов объема газа. Скорость потока в реакционной зоне жестко ограничена требованиями высоких выходов ацетилена, а также другими требованиями, касающимися организации процесса горения. Зачастую эти требования являются взаимоисключающими.

Кинетика реакций пиролиза и окисления, протекающих при окислительном пиролизе метана, в том числе с образованием ацетилена, достаточно подробно изучены в литературе [19-23]. Этот процесс можно представить рядом суммарных химических уравнений. При термическом разложении метана ацетилен образуется по реакции:



Необходимое для поддержания реакции тепло подводится путем нагрева исходных газов и в результате сжигания некоторого количества метана непосредственно в реакционном объеме. В связи с тем, что процесс осуществляется в факеле, наряду с образованием ацетилена протекает ряд побочных реакций:



Для получения экономически целесообразного выхода ацетилена необходимо подобрать такие условия процесса, чтобы скорость реакции (2) образования ацетилена превышала скорость реакции (6) его разложения. Регулировать соотношение скорости этих реакций можно путем изменения температуры и давления процесса. Температура парциального окисления определяется содержанием кислорода в исходной смеси и температурой ее предварительного подогрева. Существует оптимальное отношение $\text{O}_2 : \text{CH}_4$, выше и ниже которого при постоянной температуре исходной смеси выход ацетилена снижается. При этом оптимальном отношении температура парциального окисления метана до ацетилена составляет 1300 – 1500°C (1600 – 1800 K). Обычно содержание ацетилена в газофазных продуктах окислительного пиролиза составляет 8-8.5% об.

Состав исходной метано-кислородной смеси влияет на тепловой баланс парциального окисления метана (рис. 3). Как видно из рисунка, тепловой баланс замыкается при соотношениях $\text{O}_2 : \text{CH}_4 = 0.65$ (точка А) и $\text{O}_2 : \text{CH}_4 = 0.58$ (точка В). Следовательно, в интервале значений $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ от 0.58 до 0.65 (коэффициент избытка кислорода $\alpha = 0.29 - 0.325$) парциальное окисление можно осуществлять в пламени неполного горения метана, так как процесс при этих соотношениях носит автотермический характер. Увеличение соотношения $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ сверх 0.65 приводит к уменьшению образования ацетилена. Если это соотношение меньше 0.58, автотермичность процесса пиролиза нарушается, и процесс можно вести только при подводе значительных количеств тепла извне (со стороны).

Предварительный нагрев исходных потоков позволяет снизить отношение $\text{O}_2 : \text{CH}_4$, так как в этом случае достаточно, чтобы была сожжена меньшая доля метана, и, следовательно, большее количество метана сможет превратиться в ацетилен. Таким образом, повышение температуры предварительного нагрева исходных потоков приводит к увеличению выхода ацетилена. В промышленных условиях используют предварительный подогрев метана и кислорода до 600-650 °С.

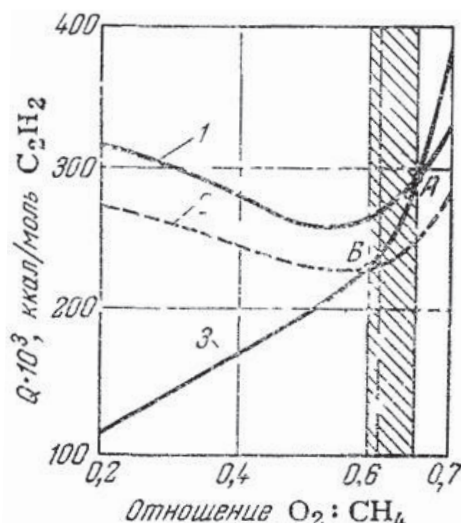


Рис. 3. Изменение тепловыделения при реакциях парциального окисления метана до ацетилена в зависимости от состава метано-кислородной смеси: 1 — необходимое количество тепла при отсутствии подогрева метана и кислорода; 2 — то же, но при подогреве метана и кислорода до 600°C; 3 — суммарное тепловыделение реакций окисления.

Следует отметить, что по исходным компонентам и набору продуктов, по технологическим особенностям процесса получение ацетилена при окислительном пиролизе близко к получению синтез-газа при парциальном окислении. В газофазных продуктах окислительного пиролиза метана содержится большое количество водорода (58-60% об.) и СО (26-28% об.). В настоящее время синтез-газ, полученный как побочный продукт ацетиленовых производств, используют для производства метанола и аммиака, что является одной из возможностей повышения их рентабельности [3].

В некоторых процессах технологического горения наряду с ацетиленом получается заметное количество этилена. Его выделение и использование также улучшает экономику производства ацетилена. При окислительном пиролизе протекают реакции образования высших ацетиленовых углеводородов: метилацетилена (и его изомера - аллена), винулацетилена, ди-ацетилена и др. (суммарно — около 5-10% масс.). Эти компоненты могут быть использованы для синтеза различных высокомаржинальных веществ, например, лекарств, гербицидов, а также в виде метилацетилен-алленовой фракции (МАФ) [3, 11, 12]. Рациональное использование высших гомологов ацетилена занимает особое место в решении проблем рентабельности ацетиленовых производств, основанных на окислительном пиролизе природного газа [11].

Процесс BASF

Первые попытки создания метода получения ацетилена из метана были сделаны в Германии в 30-х годах XX века. В 1942 г. в Оппау был реализован

процесс получения ацетилена парциальным окислением [1-5]. В литературе его называют процессом Заксе по фамилии разработчика процесса. Использовали установку, которую, в сущности, можно считать крупной исследовательской установкой, поскольку на ней продолжалась дальнейшая разработка процесса. В качестве сырья использовали кислород ($2250 \text{ м}^3/\text{ч}$) и метан ($4000 \text{ м}^3/\text{ч}$), получаемый низкотемпературной разгонкой коксового газа из Саарского бассейна. Это сырье распределялось на шесть установок. Схема одной установки показана на рис. 4.

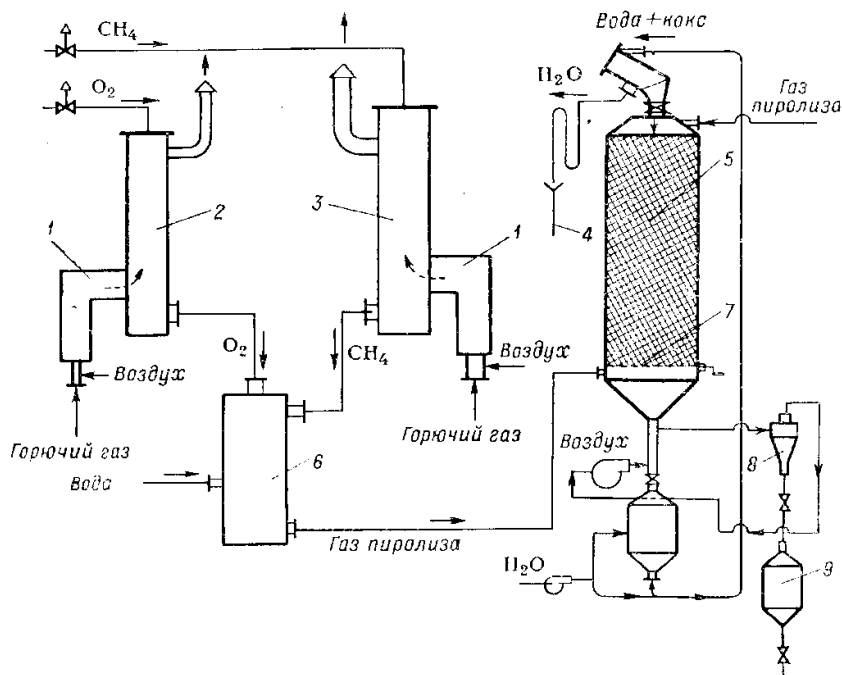


Рис. 4. Схема процесса Заксе в Оппау:

1 – горелка, 2 – подогреватель кислорода, 3 – подогреватель метана, 4 – отстойник, 5 – коксовый фильтр, 6 – горелка для получения ацетилена, 7 – решетка, 8 – циклон, 9 – сборник сажи.

Общая производительность установки составляла $1.1 - 1.2 \text{ т C}_2\text{H}_2/\text{ч}$ при концентрации ацетилена 8–9%. Противоточные теплообменники кожухотрубного типа нагревались топочными газами. Экономически выгодно было бы подогревать газ до 700°C , однако при попытке сделать это столкнулись с трудностями, связанными, главным образом, с преждевременным воспламенением газовой смеси. Поэтому пришлось ограничиться температурой подогрева 450°C .

Несколько конструкций горелки были испытаны непосредственно на установке. Конструкция горелки, которую использовали в конце Второй мировой войны, показана на рис. 5. Кислород входил в камеру смешения вдоль ее оси, с линейной скоростью в 3–4 раза превышавшей скорость метана, который входил тангенциально, проходя через решетку.

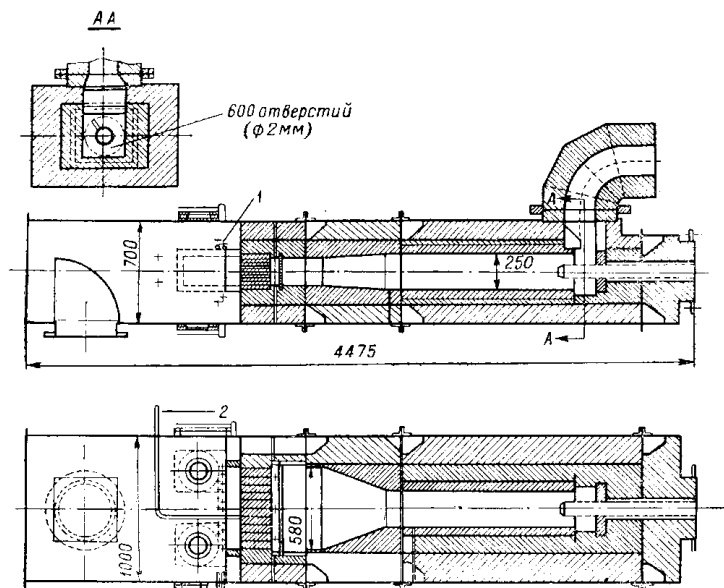


Рис. 5. Горелка Заксе, применявшаяся в процессе парциального окисления метана в Оппау: 1 – распылители закалочной воды (два ряда с обеих сторон), 2 – скребок.

Верхняя часть камеры смешения была цилиндрической, а нижняя имела в сечении вид прямоугольника. Газы со скоростью 26–30 м/с проходили через две ловушки, предотвращающие обратный просок пламени, после чего к ним добавлялся дополнительный поток холодного кислорода, необходимый для поджигания факела. Воспламенение происходило ниже главной ловушки (так называемого «блока горелки»), где линейная скорость снижалась до скорости горения, а температура в результате горения достигала 1500°C. Длина экрана для пламени составляла 12–15 см. Газы, вышедшие из зоны сгорания, подвергались мгновенной закалке под действием двух рядов струй воды, разбрызгиваемых таким образом, чтобы образовать тонкий слой воды, полностью перекрывающий все сечение реакционной камеры. Один ряд струй был направлен горизонтально, другой наклонен вниз. В результате газ охлаждался до 80°C. Время пребывания газа в укороченном пламени составляло 50 – 100 мс, выход сажи около 1 г/м³ газа. Некоторое количество ее приставало к нижней части «блока горелки» и счищалось механически, однако большая часть удалялась в коксовых скрубберах. Сажка была пушистой и водоотталкивающей, поэтому продувка воздухом позволяла отделить ее от загрязненного сырого кокса. Очищенный газ имел следующий состав (в % об., без учета паров воды):

C_2H_2	8 – 9	CO	24 – 27
Высшие ацетиленовые углеводороды	0.1	H ₂	54 – 56
		CH ₄	4 – 6
CO ₂	3 – 4	O ₂	0 – 0,4

После роспуска компании И.Г. Фарбениндустри входившая в нее фирма BASF вернулась к своему прежнему названию, и процесс Заксе стал называться процессом BASF. Начиная с 1950 г. производство ацетилена из метана методом парциального окисления было возобновлено [1-5]. Первоначально процесс BASF воспроизводил процесс Заксе без видимых изменений, за исключением того, что ацетилен выделяли из отходящих газов, а не превращали в ацетон. Впоследствии в процесс BASF были внесены изменения и усовершенствования.

В 1983 г. в мире для получения ацетилена методом парциального окисления процесс BASF использовали на 13 заводах, годовая производительность которых составляла 400 000 тонн [5]. На всех заводах применяли закалку водой, за исключением завода в Людвигсхафене (ФРГ), на котором применяли закалку жидкими углеводородами.

На рис. 6 представлена схема ацетиленовой горелки BASF – наименьшей по размерам, но при этом самой важной части производства. Конструкция горелки немного различается в зависимости от способа заправки (водой или жидкими углеводородами). В ее верхней части смешиваются предварительно подогретые (в случае метана до 600°C) реагенты. Высокая скорость смешивания позволяет избежать образования зон с высокой концентрацией кислорода. Наличие зон с высокой концентрацией кислорода может привести к преждевременному воспламенению смеси реагентов еще до того, как они попадут в реакционную камеру. В действительности смесь реагентов воспламеняется после периода индукции, длительность которого зависит от углеводородного сырья и температуры предварительного подогрева. Значение периода индукции обычно составляет несколько десятых секунды. Максимальное значение температуры предварительного подогрева для метана несколько выше, чем для высших углеводородов. Возвратное движение смеси реагентов от реакционной камеры в камеру смешения предотвращается при помощи диффузоров.

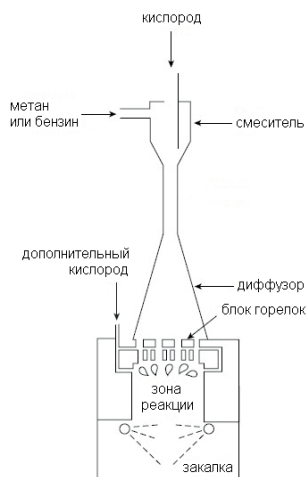


Рис. 6. Схема ацетиленовой горелки BASF.

Реакционная камера состоит из стальной плиты, охлаждаемой водой, с большим количеством каналов. Скорость потока газов через эти каналы значительно выше, чем скорость распространения пламени, так что из реакционной камеры назад к диффузорам проскок пламени исключен. На меньшей стороне реакционной камеры имеются отверстия, через которые подается дополнительный кислород. Это приводит к возникновению пламени на этих отверстиях – так происходит инициирование реакции.

Пламя в реакционной камере горит в условиях сильной турбулентности, и при неблагоприятных условиях может выйти за пределы реакционной камеры. В этом случае подача кислорода должна быть немедленно перекрыта и включена подача азота. Так, преждевременно воспламенившаяся смесь реагентов будет погашена до того, как оборудованию будет причинен ущерб.

Преждевременное воспламенение смеси может произойти вследствие кратковременного увеличения отношения кислород : углеводород в топливе или уноса маленьких частиц пирофорного железа, образующихся из ржавчины в устройствах подогрева газов.

Горячий газ проходит реакционную камеру за несколько миллисекунд, далее он проходит через душ из капелек воды или жидких углеводородов, который мгновенно охлаждает его до 80°C в случае воды и $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ в случае жидких углеводородов. Концентрация основных компонентов в смеси продуктов зависит от отношения кислород : углеводород (рис. 7). При увеличении подачи кислорода выход ацетилена увеличивается и достигает максимума. При этом происходит увеличение объема газофазных продуктов.

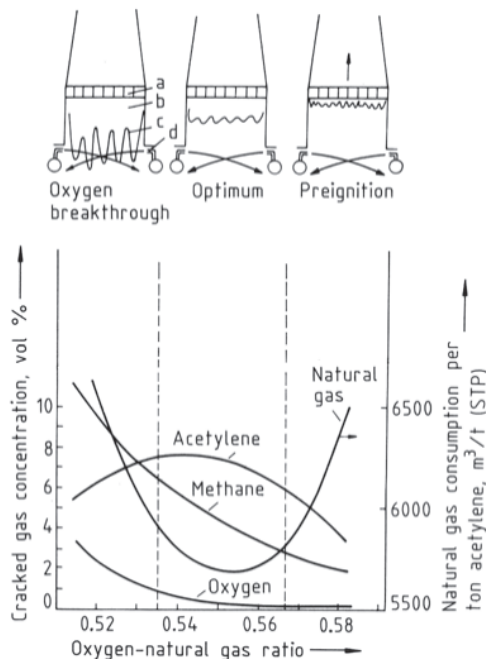


Рис. 7. Зависимость характеристик ацетиленовой горелки от отношения кислород: газ: а) блок горелок, б) реакционная камера, в) фронт пламени, г) ввод закалочной жидкости.

Поэтому при производстве ацетилена его максимальный выход получается, когда используется небольшой избыток кислорода по сравнению с его количеством, необходимым для достижения максимальной концентрации ацетилена в смеси продуктов. Это становится ясным при рассмотрении расхода природного газа на тонну произведенного ацетилена. Если отношение кислород : углеводород будет слишком малым, времени реакции будет недостаточно для полной конверсии кислорода и в смеси продуктов будет содержаться кислород. Наличие кислорода в смеси продуктов может быть приемлемым только до определенных значений. Если отношение кислород : углеводород будет слишком большим, произойдет увеличение скорости распространения пламени, ее значение превысит скорость потока в каналах блока горелок и произойдет преждевременное воспламенение.

Кокс и другие твердые продукты уплотнения нужно периодически удалять либо ручным, либо автоматическим скребками. В штатном режиме реактор производит 25 тонн ацетилена в день из природного газа и 30 тонн в день из жидких углеводородов.

Закалка ацетилена водой. После закалки водой смесь продуктов покидает горелку при температуре 80-90°C. Несмотря на очень малые времена пребывания в реакционной камере, образуется некоторое количество сажи. При использовании в качестве сырья природного газа на 1 тонну ацетилена образуется 50 кг сажи, при использовании сжиженных углеводородных газов (СУГ или пропан-бутановая фракция) образуется 250 кг сажи, при использовании лигроина – 350 кг. Сажу частично удаляют из газа при закалке и при прохождении через электрофильтр. После охлаждения и удаления сажи давление газа немного выше атмосферного, температура около 30°C, а в газе содержится ~1 мг/м³ сажи. Сточные воды из системы закалки, охлаждающей системы и электрофильтра несут с собой вымытую сажу. В саже остается некоторое количество газа, что приводит к ее всплыванию на поверхность воды, медленно проходящей через отстойник сажи. Верхний слой сажи собирают с поверхности воды и сжигают. В верхнем слое сажи содержится, в зависимости от используемого углеводородного сырья, от 4 до 8 % углерода.

Закалка ацетилена жидкими углеводородами. В этом случае смесь продуктов закалывают распыленными струями жидких углеводородов. После закалки температура газа 200-250°C. Жидкие углеводороды поглощают тепло газа, затем они проходят через теплообменники перед возвращением на закалку. Теплосодержание смеси продуктов составляет более 15% всего тепла, использованного на нагрев. В противоположность процессу водяной закалки, где отложения соскобленного кокса легко удалять, так как они тонут на дне камеры закалки, при закалке углеводородами отложения кокса не сразу отстаиваются. При этом происходит частичный крекинг используемых для закалки жидких углеводородов. Поэтому их расход приходится непрерывно восполнять, для чего требуется от 0.15 до 0.3 тонны на 1 тонну произведенного ацетилена.

Состав продуктов процесса БАСФ при закалке жидкими углеводородами представлен в табл. 1. При закалке водой получаются очень близкие результаты. В качестве сырья использовали природный газ, сжиженные углеводо-

родные газы и лигроин. В зависимости от использованного сырья отношение $H : C$ различается, что приводит изменению отношения $H_2 : CO$ в продуктах. Почти не образуется этилен, даже при использовании лигроина. Это происходит потому, что реакцию проводят при температурах выше $1200^\circ C$, при которых образование этилена термодинамически невозможно. Только в предварительной закалке с дополнительным количеством лигроина или сжиженного нефтяного газа при промежуточных температурах образуются этилен и дополнительное количество ацетилена, как в случае двухстадийного процесса. Чем больше атомов углерода в молекуле по сравнению с метаном, тем меньше температура процесса, и тем требуется меньший нагрев реагентов. Для высших углеводородов на 1 тонну произведенного ацетилена требуется меньший расход кислорода, несмотря на более низкую температуру предварительного подогрева.

Таблица 1. Состав продуктов процесса БАСФ при закалке жидкими углеводородами (% об.).

Компонент*	Углеводородное сырье (ΔH , кДж/моль)		
	Метан (400)	СУГ (325)	Лигроин (230)
H_2	56.5	46.4	42.7
CH_4	5.2	5.0	4.9
C_2H_4	0.3	0.4	0.5
C_2H_2	7.5	8.2	8.8
C_{3+}^{**}	0.5	0.6	0.7
CO	25.8	35.0	37.9
CO_2	3.2	3.4	3.5
O_2	0.2	0.2	0.2
Инертные компоненты	баланс		

*Вода и ароматические соединения выделены при конденсировании.

**Углеводороды с 3 и более атомами углерода.

Сравнение способов закалки. Преимущества закалки жидкими углеводородами следующие: рекуперация тепла в виде пара делает общую термическую эффективность достаточно высокой. Сравнение между способами закалки водой и жидкими углеводородами показало, что во втором случае требуется вложить 300-330 ГДж на тонну ацетилена, из которых теряется 82 ГДж (27-25%), в то время как при закалке водой требуется 288 ГДж на тонну ацетилена, из которых теряется 113 ГДж (39%) (табл. 2).

Таблица 2. Суммарные показатели процесса БАСФ.

Расход сырья и энергии, выход продуктов на 1 тонну ацетилена	Закалка жидкими углеводородами	Закалка водой
<i>Расход сырья и энергии</i>		
Природный газ, 36000кДж/м ³ ^а	5833 м ³ = 210 ГДж	5694 м ³ = 205 ГДж
Кислород, 0.55 кВт·ч ^б	3400 м ³ = 20.4 ГДж	3400 м ³ = 20.4 ГДж
Газовое топливо	= 12.0 ГДж	= 18.0 ГДж
Нефтяные остатки – минимальное количество (дополнительно)	0.3 (1,0) т = 12.0 (40,0) ГДж	
Серная кислота	160 кг	160 кг
Гидроксид натрия	5 кг	5 кг
N-метилпирролидон	5 кг	5 кг
Электроэнергия	3200 кВт·ч = 34.9 ГДж	3100 кВт·ч = 33.8 ГДж
Пар, 4 атм.	5.0 т = 11.7 ГДж	4.5 т = 10.5 ГДж
Сумма вложенной энергии	301.0 (329.0) ГДж	287.7 ГДж
<i>Выходы продуктов</i>		
Ацетилен, 48650 кДж/кг	1.0 т = 48.6 ГДж	1.0 т = 48.6 ГДж
Сырой синтез-газ, 12100 кДж/м ³	10600 м ³ = 128.3 ГДж	10150 м ³ = 122.8 ГДж
Кокс (с доп. кол-вом нефтяных остатков)	0.3 (0.46) т = 10.7 (16.3) ГДж	
Бензол-толуол-ксилол (с доп. кол-вом нефтяных остатков)	0.05 (0.12) т = 2.0 (4.8) ГДж	
Нафталины (с доп. кол-вом нефтяных остатков)	0.0 (0,41) т = 0.0 (15.9) ГДж	
Пар (до 15 атм.)	13.0 (14.0) т = 30.3 (32.6) ГДж	1.5 т = 3.5 ГДж
Сумма полученной энергии	219.9 (246,5) ГДж	174.9 ГДж
Термическая эффективность	73.0 (74.9) %	60.8 %
Потери энергии, абс. величины на 1 тонну ацетилена	81.1 (82.5) ГДж	112.8 ГДж

а) Если природный газ содержит инертные компоненты и высшие углеводороды, требуемые расходы останутся примерно такими же, но результаты анализа смеси продуктов могут заметно отличаться.

б) Принята термическая эффективность производства электроэнергии 33%.

Процесс Монтекатини

Помимо процесса БАСФ, распространение получили процессы, разработанные фирмами Монтекатини (Montecatini) (Италия) и СБА (SBA) (Бельгия). В СССР производство ацетилена парциальным окислением метана осуществляют с 60-х гг. прошлого века. Основные черты процесса БАСФ являются общими для всех процессов получения ацетилена методом парциального окисления.

Процесс производства ацетилена из природного газа фирма Монтекатини в Новаре (Италия) начали исследовать в 1948 г. В 1955 г. была постро-

ена установка производительностью 20 т/сутки. В процессе Монтекатини горелка состоит из тех же основных частей, что и в процессе БАСФ: камеры смешения, системы подачи газов, реакционной камеры и закалочного устройства (рис. 8).

Существенное отличие процесса Монтекатини от процесса БАСФ состоит в увеличении давления в реакционной камере до нескольких атмосфер. Автор процесса Монтекатини Фаузер обнаружил, что при уменьшении времени пребывания реагентов в зоне реакции выход ацетилена при повышенном давлении лишь немногим меньше выхода при атмосферном давлении. До работ Фаузера всегда считалось важным уменьшать парциальное давление ацетилена в горячем газе, что наряду с другими факторами замедляет его разложение. Повышение давления в горелке приводит к уменьшению суммарных затрат энергии на сжатие, улучшает рекуперацию тепла и упрощает удаление сажи [5].

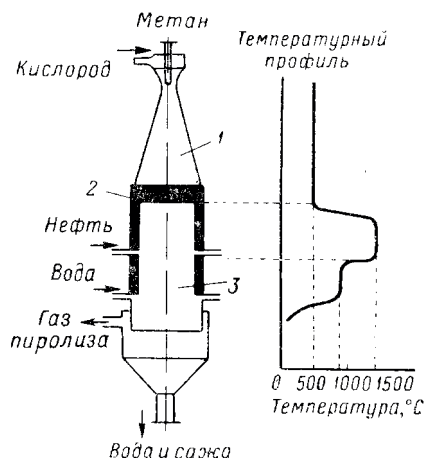


Рис. 8. Упрощенная схема горелки Фаузера (фирма Монтекатини) и поле температур в ней: 1 – камера смешения, 2 – распределитель, 3 – камера сгорания.

На установку природный газ поступает под давлением. Для выделения ацетилена газ пиролиза должен быть сжат, так же как и отходящий газ, если его используют для синтеза метанола или аммиака. Поэтому проведение процесса под давлением приводит к выигрышу в суммарных затратах энергии на сжатие. При проведении процесса под давлением размер горелки, имеющей заданную производительность, может быть значительно уменьшен, так как производительность установок определенного размера пропорциональна рабочему давлению. Коэффициенты теплообмена для сжатых газов выше, и, следовательно, может быть снижена площадь поверхности в теплообменниках подогрева.

При разработке процесса Монтекатини была обнаружена техническая проблема: при увеличении давления понижается температура воспламенения метано-кислородных смесей, и подогрев до температуры 500°C становится невозможным. Проблема была решена добавлением 2% водяных паров, что резко сдвигает пределы воспламенения. Неожиданным преимуществом процесса Монтекатини оказалось то, что вода при температуре выше 100°C увлажняет сажу (выход сажи ~3 г/нм³ газа), и таким образом сажа без

специальной обработки удаляется водой.

Как и в некоторых других процессах, газ окислительного пиролиза метана может быть подвергнут предварительной закалке нефтью, которая при этом крекируется, образуя этилен. Окончательную закалку проводят водой.

Второе отличие процесса Монтекатини от процесса БАСФ (и всех других процессов парциального окисления) состоит в применении метанола для выделения ацетилена из продуктов процесса. Основными этапами разделения газов являются абсорбция ацетилена, его высших гомологов и ароматических углеводородов, отгонка примесей и десорбция ацетилена.

Согласно [1] при пуске установки мощностью 15 000 т/год фирмой Даймонд Алкали К° (Diamond Alkali Co) в США возникли значительные трудности, и против Монтекатини был возбужден процесс. На время выхода монографии [1] (на английском языке 1965г.), производительность установки составляла лишь 80% от проектной мощности.

Метод Фаузера можно применять для окислительного пиролиза нефтепродуктов, причем желательно использовать парафинистое сырье, поскольку нафтеновые и ароматические углеводороды способствуют образованию смолы. В дальнейшем был запатентован процесс окислительного пиролиза при давлении 10 – 20 атм, а также двухступенчатая закалка (до 700 – 800 и 200°С) с помощью нефти без использования воды [1].

Процесс СБА (SBA)

Процесс СБА разрабатывался фирмой Societe Beige de l'Azote et des Produits Chimiques de Marly (Бельгия). После Второй мировой войны в Ренори вблизи Льежа работала пилотная установка, а затем в 1953 г. большая опытно-промышленная установка была построена в Марли около Брюсселя. В 60 гг. прошлого века были введены в строй несколько промышленных установок во Франции, США, Японии.

Процесс СБА может быть двух типов. Первый представляет собой истинный процесс парциального окисления с использованием в качестве сырья газа, приблизительно подобного сырью процесса БАСФ, но подогреваемого сильнее, в то время как второй процесс включает впрыск жидкого углеводорода в пламя. Горелка первого типа показана на рис. 9. Метан и кислород перед впрыском подогревают до 650°С. Чтобы избежать преждевременного воспламенения при таком подогреве, необходимо тщательное перемешивание реакционной смеси. Оно осуществляется в специальном многоканальном трубчатом смесителе с сужающимися соплами или с помощью специальной трубки Вентури, позволяющей впрыскивать струи кислорода поперек потока метана вдоль горловины сопла.

Основное отличие горелки СБА I-го типа от горелок других производителей состоит в конструкции реакционной камеры, в которой можно регулировать время пребывания газа при температуре реакции и соотношение длины и диаметра реакционной зоны. Время реакции при 1400°С вплоть до охлаждения до 500°С должно составлять 2.3 – 2.9 мс.

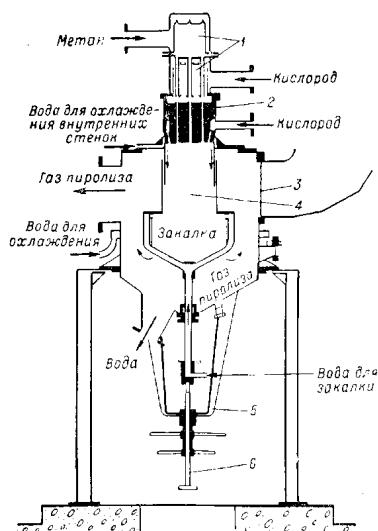


Рис. 9. Горелка СБА I типа для частичного окисления природного газа или метана.

1 – смеситель, 2 – решетка, 3 – предохранительный клапан, 4 – камера сгорания, 5 – опора, 6 – устройство для регулирования подачи закалочной воды.

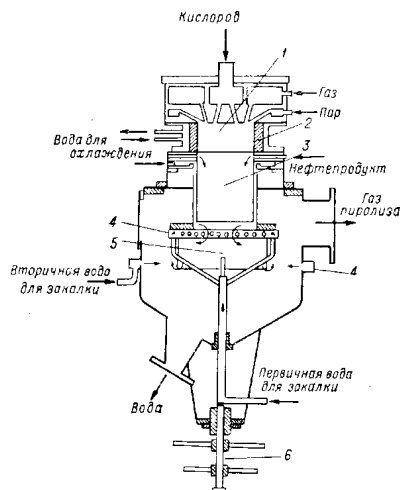


Рис. 10. Горелка СБА II типа для частичного окисления жидких углеводородов.

1 – камера сгорания, 2 – огнеупорное кольцо, 3 – реакционная камера, 4 – распылители, 5 – зона закалки, 6 – система регулирования подачи закалочной воды.

Второе отличие горелки СБА состоит в наличии непрерывного равномерного потока воды, предохраняющего стенки реактора от отложений сажи и смолистых побочных продуктов реакции. Закалку продуктов осуществляют водой в специальном аппарате. Содержание ацетилена на выходе из горелки 30 – 32 % масс. (массовые углеродные % рассчитывают на углерод сырья). Имеются горелки с производительностью до 25 т ацетилена в сутки. Типичный состав сухого газа пиролиза (в % об.):

C_2H_2	8.1	H_2	57.1
CO	25.3	N_2	0.5
CO_2	3.6	CH_4	4.8
Углеводороды $C_3 - C_4$		0.3	

В горелке второго типа (рис. 10) подогретые кислород и коксовый газ с высоким содержанием H_2 , либо природный газ или газ пиролиза после удаления ацетилена вводят через маленькие отверстия со скоростью 100 – 200 м/с в камеру сгорания, которая состоит из водоохлаждаемого огнеупорного кольца. Каждое отверстие для горючего имеет перпендикулярное отверстие для кислорода. Пар с температурой 600°C и давлением 2 атм, впрыскиваемый через щели, образует экран, который окружает кольцо пламени. При смешении пара с газами горения их температура понижается, и процесс горения завершается. Это способствует образованию CO_2 и H_2O , а не CO и H_2 .

В горелках второго типа получают этилен и ацетилен. Соотношение C_2H_4 и C_2H_2 в более жестких условиях убывает. Его можно варьировать в пределах от 0.2 до 2.0. Выход ацетилена по углероду до системы разделения составляет 18–34 % масс. В более мягких режимах наряду с увеличением выхода этилена растет и количество примесей высших олефинов и диолефинов, а при больших выходах ацетилена – примесей ацетиленовых углеводородов и бензола, содержание которых проходит через максимум при отношении $C_2H_4/C_2H_2 = 1.5$. Типичный газ пиролиза, полученный в жестких условиях, имеет следующий состав (в %):

C_2H_2	10.0	N_2	4.3
C_2H_4	4.4	Высшие парафины	0.2
H_2	42.5	Олефины	0.5
CO	17.8	Ацетиленовые углеводороды	0.7
CO_2	10.5	Ароматические углеводороды	0.1

В процессе СБА выделение ацетилена осуществляют при помощи нескольких растворителей. После улавливания сажи в электрофилтре высшие углеводороды из смеси продуктов извлекают керосином или газойлем. Дioxid углерода удаляют в два приема: при помощи водного раствора аммиака, а затем каустической соды. Ацетилен из оставшейся смеси абсорбируют жидким аммиаком. После десорбции его промывают водой. Такая схема выделения ацетилена позволяет разделить разнообразные смеси продуктов.

Погруженное пламя (SFP)

Процесс погруженного пламени (submerged flame process, SFP) фирмы БАСФ привлекал значительный интерес вплоть до 1973 г. для получения ацетилена, этилена, углеводородов C_3 и C_4 и синтез-газа из сырой нефти и нефтяных остатков [5]. Этот процесс был оставлен в конце 1973 г. Однако, вследствие его способности перерабатывать сырую нефть и особенно нефтяные остатки, а также малых потерь вложенной энергии, его до сих пор продолжают рассматривать как один из наиболее экономичных путей утилизации углеводородного сырья [2].

В этом процессе горение жидкого топлива происходит при подаче кислорода через сопло, погруженное в жидкость или расположенное на высоте ~ 4 см над ее поверхностью. Давление кислорода 16 атм. Жидкие углеводороды, окружающие пламя, частично сгорают. При этом развивается температура, необходимая для протекания химической реакции. Жидкие углеводороды используют также в роли закалочной жидкости.

Производительность реакционной установки процесса SFP составляет 1 т/ч ацетилена и 1.15 т/ч этилена. При этом расходуется 5000 м³ кислорода и 8–10 т жидких углеводородов (нефти). Средний состав смеси продуктов (% об.):

Основные продукты		Другие углеводороды	
Ацетилен	6.2	Этан	0.5
Этилен	6.5	Пропан	0.1
Сырой синтез-газ		Пропилен	1.2
Оксид углерода	42.0	Пропин + аллен	0.7
Водород	29.0	Бутадиен-1,3	0.5
Метан	4.0	Др. Углеводороды C ₄ и C ₅₊	1.5
Инертные газы	0.6		
Другие компоненты			
Диоксид углерода	7.0		
H ₂ S	0.05 – 0.5	COS	0.03 – 0.3

В отличие от других процессов, в процессе SFP использует низкую температуру (165°C) для отделения отходящих газов, состоящих из CO, H₂, CH₄, от углеводородов C₂₊.

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ПАРЦИАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАНА В СССР

Информация о химическом реакторе, технологии и аппаратуре процесса получения ацетилена парциальным окислением метана опубликованы в [9, 26]. В этих работах отмечено, что окислительный пиролиз метана в ацетилен является полностью автотермическим процессом, в котором тепло экзотермических реакций окисления используется для осуществления эндотермических реакций пиролиза. Сжигание части углеводорода для получения тепла и процесс его превращения протекают в одном факеле. Это обуславливает эффективную теплопередачу от источника тепла к нагреваемым компонентам. Для ускорения теплопередачи и равномерного распределения температур в реакционной зоне используют турбулизацию газового потока. Наряду с турбулизацией газового потока существенное влияние на выход ацетилена оказывает продолжительность протекания реакций (2) и (6). Установлено, что при 1500°C и времени пребывания газов в реакционной зоне 0.01 с происходит в основном образование ацетилена по реакции (2); при более длительном пребывании газов в зоне реакции ацетилен разлагается по реакции (6). При более низких температурах и более продолжительном нагреве возможно образование бензола.

На промышленной установке при подогреве исходной смеси до 600 – 650°C соотношение O₂ : CH₄ колеблется от 0.58 до 0.60 ($\alpha \approx 0.3$). При этом превращение метана в ацетилен составляет 30–31%, а содержание ацетилена в газах пиролиза достигает 8.0–8.2% об.

В процессе окислительного пиролиза природного газа до ацетилена в качестве побочного продукта образуется сажа, которая улавливается из газов пиролиза в системе аппаратов очистки и попадает в оборотную воду. Для эффективного извлечения сажи из оборотной воды необходимо учитывать смачивание сажи водой. Поведение сажи в воде зависит от ее дисперсности, газонасыщенности, наличия смолистых веществ и т.д. Например, увеличение

смолистых веществ уменьшает пористость сажи и увеличивает ее плотность. В этом случае сажа представляет собой агломераты различной величины и плохо всплывает. Опыт работы действующих установок окислительного пиролиза показал, что количество и качество образующейся сажи зависит от режима пиролиза, причем более всего от отношения $O_2 : CH_4$. Когда процесс окислительного пиролиза осуществляется при отношении $O_2 : CH_4$, близком к нижней границе протекания процесса 0.58, сажа мелкодисперсна и хорошо всплывает. Но с таким соотношением можно работать только при высоком предварительном подогреве исходных газов. Если же процесс проводится при отношении $O_2 : CH_4$, близком к верхней границе 0.65, то количество сажи увеличивается, и ее свойства изменяются. В этом случае часть сажи, которая собирается на поверхности сажеотстойника, представляет собой вспенившуюся массу, трудно транспортируемую к месту утилизации. Значительная же часть ее не всплывает и попадает в систему охлаждения оборотной воды. При этом она оседает в бассейнах градирен, в коммуникациях и технологических аппаратах, что мешает работе оборудования и приводит к нарушению санитарных норм при обслуживании производства. Таким образом, чтобы обеспечить полное извлечение сажи из оборотной воды и возможность последующей ее утилизации, необходимо поддерживать в реакторе установленное на практике отношение $O_2 : CH_4$, равное ≈ 0.6 ($\alpha = 0.3$).

Производство ацетилена состоит из следующих стадий (отделений): пиролиза, компрессии и концентрирования. Отделение пиролиза предназначено для получения газов пиролиза, содержащих ацетилен, и очистки их от нежелательных примесей (сажи и ароматических углеводородов). К этому отделению относятся также сажеотстойники, в которых воду очищают от сажи.

Кислород после кислорододувки и природный газ из коллектора, пройдя радиационно-конвективные подогреватели, поступают в смеситель. Там газовые потоки тщательно смешиваются и поступают в реактор, где происходит разложение метана до ацетилена. Из реактора газы пиролиза, пройдя “закалку”, направляются для дальнейшего охлаждения в скруббер-охладитель, орошаемый водой. После этого газовая смесь проходит систему сажеочистки: электрофильтр и пенный аппарат. Охлажденные и очищенные от сажи газы поступают в предварительный абсорбер (форабсорбер), где из них растворителем частично извлекаются ароматические соединения. Все воды, содержащие сажу (из реактора, скруббера-охладителя, электрофильтра и пенного аппарата), через гидрозатворы самотеком поступают в сажеотстойник. Всплывшая на поверхность сажа подается из сажеотстойника скребковым транспортером в емкость с мешалкой, откуда шламовым насосом направляется на сжигание.

Отделение компрессии предназначено для сжатия газов пиролиза турбокомпрессорами. Во избежание самопроизвольного разложения ацетилена его парциальное давление на стадии выделения не должно превышать 1.4 ат. Поэтому давление процесса выбирают таким, чтобы обеспечить безопасность при извлечении ацетилена из газовой смеси, примерно 10 атм.

Отделение концентрирования предназначено для разделения смеси газов пиролиза на узкие фракции: ацетилен-концентрат, синтез-газ и высшие ацетиленовые углеводороды. Газы пиролиза под давлением около 10 атм

поступают в низ абсорбера, где растворителем (N-метилпирролидон, диметилформамид и др.), поступающим сверху, из них извлекаются хорошо растворимые газы: ацетилен, высшие ацетиленовые углеводороды и часть диоксида углерода. Нерастворенные газы (CO , H_2 , CH_4 , N_2 и др.) направляют потребителю. Эта фракция называется синтез-газом, так как может быть использована для получения аммиака или метанола.

Отработанный раствор с содержащимися в нем газами поступает из абсорбера в верхнюю часть десорбера (I ступени), где путем снижения до избыточного давления 0.2 – 0.3 атм и отдувки ацетиленом из раствора выделяют диоксид углерода. В связи с тем, что диоксид углерода увлекает с собой некоторое количество ацетилена, эти газы возвращают на вход компрессора. Поэтому их называют возвратными газами.

Растворитель, содержащий ацетилен и высшие ацетиленовые углеводороды, из куба десорбера насосом подается в теплообменник. После этого он поступает в верхнюю часть десорбера (II ступени), где в результате повышения температуры выделяется часть растворенного ацетилена. Из верхней части десорбера раствор поступает в среднюю часть аппарата, где поддерживается остаточное давление 0.2 атм. В этих условиях весь ацетилен десорбируется из раствора. Выделившийся ацетилен после конденсатора вакуум-насосом подают в верхнюю часть десорбера и затем в низ десорбера. Из средней части десорбера отбирают товарный ацетилен, который после промывателя и огнепреградителя направляют к потребителю.

Высшие ацетиленовые углеводороды выделяются в кубе десорбера при дальнейшем подогреве раствора (для подвода необходимого тепла имеется кипятильник). Затем они проходят вспомогательную колонну, где отмываются пары растворителя, барометрический конденсатор и вакуум-эжекционную установку и направляются на сжигание. Высокая температура водного раствора в кубе десорбера способствует образованию полимеров высших ацетиленовых углеводородов. При значительном их количестве ухудшается абсорбционная способность рабочего раствора и забивается теплообменная аппаратура. Поэтому во избежание накопления полимеров в растворе часть его выводят на регенерацию. Регенерацию проводят методом двухступенчатого упаривания в вакууме. Первая ступень осуществляется непрерывно в системе: циркуляционный насос – подогреватель – испаритель; вторая ступень проводится периодически в испарителе (II ступень). В обеих ступенях конденсация паров растворителя происходит в конденсаторах, а разрежение создается эжекторными установками. Полимеры, выделенные из раствора, направляют на сжигание.

Процесс Гриненко

В большинстве рассмотренных до сих пор горелок пламя ламинарное или слаботурбулентное. Гриненко сконструировал горелку с сильно турбулизированным пламенем, которая работала в течение нескольких лет масштабе пилотной установки [1, 2, 27].

Подогретая смесь метана и кислорода выходит из сопла со скоростью 350–550 м/с, и в реакционном канале возникает турбулентное пламя (рис. 11). Стабилизация пламени, т.е. непрерывное поджигание факела на входе

в камеру, осуществляется с помощью добавочного бокового потока кислорода, составляющего 5–10% от основного потока O_2 . Поджигающий кислород нагрет до 750–800°C сжиганием небольшого количества метана во вспомогательной горелке. Сообщается, что благодаря уменьшению тепловых потерь расход кислорода снижен по сравнению с процессом Заксе на 15–20%, а выход ацетилена увеличен на 7%. Механизм реакции тот же, что и в ламинарном пламени: ацетилен образуется в конце зоны, где содержится кислород, а его максимальная концентрация наблюдается сразу за этой зоной. Газ пиролиза имеет следующий состав (% об.):

C_2H_2	8.2 – 8.6	CO_2	3.5 – 4
H_2	50 – 53	N_2	0.8 – 1,5
CO	26 – 28	C_2H_4	0.6
CH_4	4.5 – 6	O_2	0.2

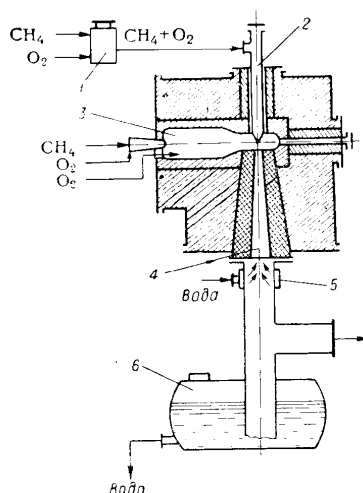


Рис. 11. Схема печи Гриненко (БСГ-2): 1 — смеситель; 2 — сопло; 3 — топочная камера; 4 — реакционный канал; 5 — закалочная камера; 6 — гидрозатвор.

В России в настоящее время промышленное производство ацетилена методом окислительного пиролиза осуществляют в Саратовском ОАО «Нитрон», Невинномысском ОАО «Азот» и на других предприятиях [28].

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ ПИРОЛИЗА

Второй группой процессов технологического горения, используемых для производства ацетилена из углеводородного сырья, являются процессы пиролиза. Пиролиз углеводородов в ацетилен был реализован в промышленности позже электрокрекинга и окислительного пиролиза метана – в 1955-1960 гг. К тому времени пиролиз углеводородов для получения олефинов (этилена и пропилена), а также термический крекинг углеводородов уже давно применялись в промышленности. Однако для получения ацетилена необходимы

более высокие температуры, что потребовало разработки новых способов передачи тепла и использования специальных огнеупорных материалов.

Впервые пиролиз углеводородов для получения ацетилена был применен фирмой Wulf Process (США) при разложении пропана в регенеративной печи (процесс Вульфа). В дальнейшем развитие получили различные варианты гомогенного пиролиза, при котором в качестве теплоносителя используют топочные газы, полученные сжиганием углеводородного сырья в кислороде.

Регенеративный пиролиз

Процессы регенеративного пиролиза основаны на непрямом переносе тепла. Такой подход кардинально отличается от парциального окисления и электродуговых процессов. Общий принцип состоит в нагреве подвергаемого пиролизу газа за доли секунды при непосредственном контакте с нагретой приблизительно до 1300°C твердой поверхностью, если в качестве сырья используется метан, или до 1100°C при пиролизе других углеводородов. Газ пиролиза необходимо быстро охлаждать. Твердую поверхность в это время снова нагревают путем сжигания горючего. Для нагревания поверхности можно использовать тот же углеводород, который используется для пиролиза, или отходящий газ после выделения из него ацетилена. В наиболее разработанных вариантах процесса над неподвижной твердой поверхностью попеременно проходят газы, которые охлаждают и нагревают ее. запатентовано также много вариантов процессов пиролиза, в которых нагретые порошкообразные или более крупные твердые частицы проходят последовательно через зону нагрева и зону охлаждения (пиролиз с движущимся теплоносителем) [1-3].

Наиболее известным и важным из процессов регенеративного пиролиза является процесс Вульфа. На установках, работающих по методу Вульфа, для снижения превращения полученного ацетилена при недостаточной скорости охлаждения пирогаза применяют искусственное снижение парциального давления ацетилена. Для этого уменьшают общее давление, добавляют разбавители или используют оба метода одновременно. Однако понижение давления вызывает увеличение стоимости производимого ацетилена, так как перед экстракцией давление необходимо вновь повысить. Разбавление водородом или богатым водородом отходящим газом после экстракции ацетилена также значительно увеличивает стоимость выделения. Разбавление паром на первый взгляд имеет то преимущество, что разбавитель легко удаляется конденсацией перед стадией экстракции ацетилена. Однако водяной пар не является вполне инертным разбавителем, так как в рассматриваемых температурных интервалах он в некоторой степени взаимодействует со всеми углеводородами и, в частности, с ацетиленом, давая СО и Н₂. Кроме того, пар способен окислять огнеупоры на основе карбида кремния, особенно в интервале 1000–1150°C, вызывая их набухание и кристаллизацию. Те части печей, температура которых лежит в этом чувствительном к данным процессам интервале, следует изготавливать из огнеупоров на основе оксида алюминия.

Серьезной проблемой регенеративного пиролиза и, в частности процесса Вульфа, является образование сажи. Это происходит из-за того, что углеводородное сырье не может быть нагрето достаточно быстро – так быстро, как в процессах парциального окисления или электродуговых. Для снижения влияния этого следует использовать углеводородное сырье с наибольшим отношением Н/С. Однако метан не подходит для этой цели вследствие низкой скорости конверсии из-за высокой температуры его пиролиза и большей по сравнению с другими углеводородами теплоты реакции. Поэтому для процесса Вульфа наилучшим сырьем являются этан и пропан.

К 1972 г. В мире эксплуатировали несколько установок получения ацетилена по методу Вульфа («Бритиш Оксиджен», «Марафон» (ФРГ), «Кирбайд» (США)) [3]. В настоящее время процесс Вульфа уже не используют по экономическим причинам.

Высокотемпературный пиролиз

Предлагалось несколько вариантов гомогенного пиролиза для получения ацетилена. К 1972 г. В промышленности использовали три из них: высокотемпературный пиролиз (НТР) фирмы Хёхст, процессы фирм Монтекатини и СБА-Келлог. В настоящее время в пилотных установках изучаются процессы АСР фирм Курёха/ Чеида / Юнион Карбайд и РСС фирмы Дау, разработанные для превращения сырой нефти и тяжелых нефтяных остатков в олефины и ацетилен [5].

Высокотемпературный пиролиз (НТР) фирмы Хёхст

Процесс НТР (high-temperature pyrolysis) является двухстадийным (рис. 12). На первой стадии получают высокоэнтальпийный газ-теплоноситель при горении углеводородов в кислороде. В качестве горючего можно использовать метан, водород, или еще лучше, отходящий газ, получаемый в самом процессе (смесь CO , H_2 , CH_4).

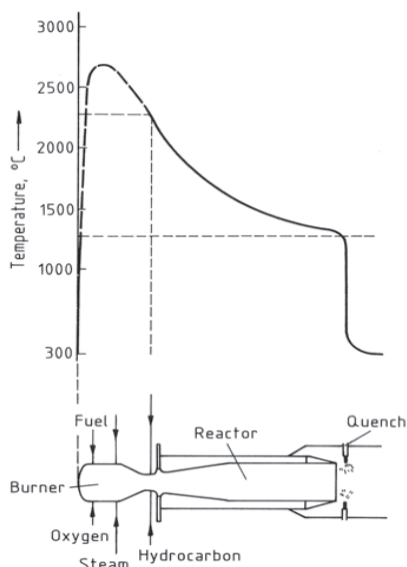


Рис. 12. Высокотемпературный пиролиз фирмы Хёхст.

Расход кислорода близок к стехиометрическому. Горючее и кислород вводят в камеру сгорания на большой скорости (число Маха не менее 0.8) тангенциально или радиально через специальные отверстия. Возможно также применение устройства, создающего встречные потоки, вращающиеся коаксиально в камерах различного диаметра. После сгорания температура газа достигает 2700°C . Добавкой водяного пара, подаваемой радиально или тангенциально, ее уменьшают до 2300°C . При этом энтальпия газа-теплоносителя возрастает благодаря увеличению содержания H_2O и CO_2 .

На второй стадии после места ввода пара впрыскивается любое углеводородное сырье с температурой кипения до 130°C , от метана до бензина. Крекинг сырья протекает при температуре до 1300°C . Изменяя условия процесса, можно варьировать соотношение C_2H_2 и C_2H_4 в продуктах от 3 : 7 до 7 : 3. Согласно [5], с точки зрения термодинамики и по экономическим соображениям наилучшее отношение 4 : 6.

Время реакции составляет несколько миллисекунд. На выходе из реактора отходящие газы быстро охлаждают до $\sim 250^{\circ}\text{C}$ впрыском жидких углеводородов. В этом процессе вследствие высокого теплосодержания газа-теплоносителя сажа не образуется даже при использовании в качестве сырья сырой нефти.

Согласно [1], из метана образуется 40% вес. ацетилена, а из бутана — эквимольная смесь C_2H_2 и C_2H_4 с выходом 55% вес. Из бензина можно получить смесь C_2H_2 и C_2H_4 с выходом 54% вес. В этом случае газ пиролиза имеет следующий состав (в % об.):

H_2	35.3	CO_2	17.8	CO	16.2
C_2H_2	13.6	CH_4	9.4	C_2H_4	5.3
$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}$	0.68	C_2H_6	0.48	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_4$	0.44
Метилацетилен	0.30	Аллен	0.12	C_6H_6	0.19
C_4	0.03	C_5	0.03	C_3H_6	0.02

После нефтяного кризиса 1973 г. процесс НТР стал экономически невыгодным, несмотря на его высокую тепловую эффективность, и в 1976 г. после эксплуатации в течение 15 лет завод фирмы Хёхст был остановлен. Тем не менее, на территории бывшей Чехословакии по данным на 2008г. действовала установка, работающая по методу НТР.

Процесс ACR фирм Курёха, Чиеда, Юнион Карбайд

Различные компании разрабатывали процесс прямого крекинга сырой нефти с получением олефинов с целью избежать зависимости от поставок очищенных нефтепродуктов или газа. Некоторые из этих процессов функционируют при температурах, промежуточных между обычно используемыми при крекинге в олефины и производстве ацетилена. Таков, например, процесс ACR (advanced cracking reactor), разработанный фирмами Курёха (Kureha), Чиеда (Chiyoda), Юнион Карбайд (Union Carbide) [5]. В этом процессе для получения высокоэнтальпийного газа-теплоносителя с температурой 2000°C применяют горелку с большим числом сопел (рис. 13). В качестве горючего используют смесь H_2 и CH_4 , в качестве окислителя —

кислород. Также подают пар, нагретый до 800°C.

Нефть, которую используют в качестве сырья, вводят через сопла в поток газа-теплоносителя, который поступает в реактор ACR, где при давлении 5 атм в адиабатическом режиме происходит крекинг. Начальная температура процесса 1600°C, температура на выходе из реактора 700–900°C, время пребывания 10–30 мс. Отходящие газы поступают в узел заделки конструкции Озаки (Ozaki). Этот узел заделки был разработан для высокоскоростной утилизации тепла без образования углеродистых отложений на стенках теплообменников. В узле заделки конструкции Озаки получают пар с максимальным давлением до 120 атм.

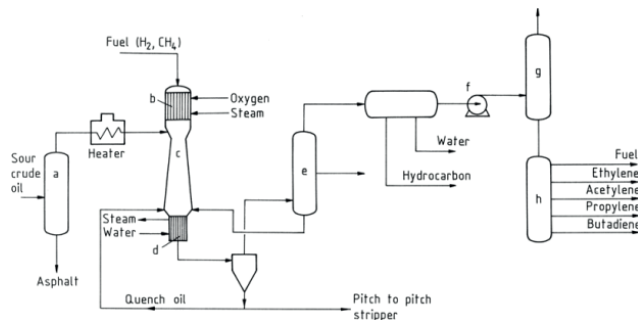


Рис. 13. Процесс ACR. а) дистилляционная колонна; б) горелка; в) реактор ACR; д) узел заделки Ozaki; е) ректификационная колонна; ф) компрессор; г) колонна удаления кислых газов; h) сепаратор газа.

Для арабской легкой нефти получены следующие результаты (% масс.): $H_2 + CH_4$ 11.2, олефины 40.7, ацетилен 4.2. Выход ацетилена примерно в 10 раз больше, чем в обычном процессе получения олефинов.

Процесс PCC фирмы Дай (Dow)

Основная идея процесса PCC (partial combustion cracking) состоит в добавлении водорода в реакционную смесь для снижения образования кокса и сажи при крекинге высококипящего углеводородного сырья (сырой нефти и высококипящих нефтяных остатков) [5]. Для создания высокого парциального давления водорода в реакционной зоне в горелку возвращают жидкие углеводороды, вырабатываемые в процессе. Там происходит их парциальное окисление с образованием синтез-газа (рис. 14).

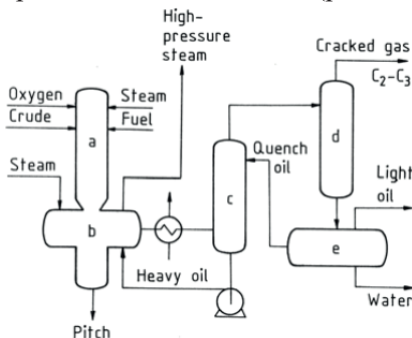


Рис. 14. Процесс PCC фирмы Дай (Dow). а) реактор; б) закалочное устройство; в) закалочная

колонна; d) десорбер; e) отстойник.

Таким образом, отпадает необходимость в применении жидких углеводородов, вырабатываемых в процессе, как это происходит, например, в процессе ACR.

При использовании нефтяных остатков с температурой кипения выше 343°C получены следующие результаты (% масс.): метан – 12.4, алкены – 38, ацетилен – 2.5. Выход ацетилена в 7 – 8 раз больше, чем в обычном процессе получения олефинов, но меньше, чем в процессе ACR, что объясняется увеличением времени пребывания в 3–10 раз.

ВЛИЯНИЕ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА КИНЕТИКУ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПИРОЛИЗЕ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Анализ проблем и перспектив рационального использования попутного нефтяного газа (ПНГ) – важного сырья для энергетики и химической промышленности – показал, что одной из основных проблем является нестабильность состава ПНГ и наличие в нем большого количества примесей [29]. Нестабильность состава ПНГ обусловлена как сезонными колебаниями, вызванными изменением температуры, так и объединением в одном потоке ПНГ из разных источников.

Наиболее распространенным направлением химической переработки такого газового углеводородного сырья, как ПНГ, является использование одного из вариантов процессов «газ в жидкость» (gas-to-liquid – GTL). Первая стадия всех GTL-процессов состоит в получении синтез-газа. Некаталитическое парциальное окисление – промышленный метод получения синтез-газа [30], одно из преимуществ которого перед другими методами состоит в принципиальной возможности переработки природных газов с высоким содержанием гомологов метана и попутных нефтяных газов в одну стадию без предварительного метанирования или выделения гомологов метана [31]. Такая технология может быть востребована на малоресурсных и удаленных месторождениях, что представляет большой интерес для повышения уровня утилизации ПНГ.

В главе 2 настоящей монографии рассмотрен комплекс вопросов, связанных с технологией получения синтез-газа методом некаталитического гомогенного парциального окисления метансодержащих газов различного состава и происхождения. Эти работы проводили в Институте нефтехимического синтеза Российской академии наук (ИНХС РАН), где был создан проточный высокотемпературный химический реактор с повышенной теплонапряженностью (РХПТ) [31–34]. В РХПТ реализуется интенсивное перемешивание потоков исходных реагентов и турбулентный режим горения.

Основными проблемами при организации процесса некаталитического гомогенного парциального окисления кислородом богатых смесей метансодержащего сырья в проточных реакторах являются эффективный поджиг богатых смесей, достижение стабильного стационарного горения после отключения поджигающего устройства при малых значениях коэффициента избытка окислителя α , подавление сажеобразования, достижение практи-

чески полной конверсии кислорода и увеличение конверсии метансодержащих газов.

Для решения указанных проблем был предложен ряд мероприятий. Для эффективного кратковременного поджига богатых смесей в РХПТ к поджигающему устройству подают дополнительное количество кислорода, что кратковременно повышает коэффициент α . Для обеспечения стабильности горения на стационарном режиме после отключения поджигающего устройства организуют мелкомасштабную турбулентность в зоне горения. Для подавления сажеобразования, одной из ранних стадий которого являются реакции высокотемпературного пиролиза ацетилена, в РХПТ реализуют комплекс мер, направленных на уменьшение времени пребывания газов в зоне турбулентного пламени и обеспечивают их кинетическую «закалку» струями продуктов сгорания непосредственно после этой зоны. Для достижения практически полной конверсии кислорода и увеличения конверсии метансодержащих газов обеспечивают максимально возможную теплонапряженность зоны горения с мелкомасштабной турбулентностью, которая существенно уменьшает градиенты температуры и концентрации исходных реагентов и продуктов горения.

Исследуемый процесс проводили в камере турбулентного сгорания РХПТ при низких значениях α . Решение вышеперечисленных проблем осуществляли за счет следующих компоновочно-конструктивных мер:

1. Установки камеры предварительного перемешивания окислителя и горючего для создания их изотропной смеси.
2. Установки перед камерой сгорания с зоной турбулентного пламени турбулизатора потока исходных реагентов – газодинамического источника турбулентности и усилителя процессов теплопереноса.
3. Увеличения давления в камере сгорания подбором размера выходного критического сечения для увеличения плотности газового потока и скоростей химических превращений, повышающих мощность тепловыделения.
4. Уменьшения объема камеры сгорания между входным и выходным критическими сечениями.
5. Термоизоляции газового потока в камере сгорания с целью уменьшения тепловых потерь и повышения теплонапряженности камеры сгорания.

По сравнению с существующими проточными реакторами парциального окисления углеводородных газов отметим следующие преимущества РХПТ:

- Эффективное перемешивание в камере смешения компонентов топлива и окислителя в условиях турбулентности, создаваемой центробежными форсунками и противотоками, образующимися перед её выходным критическим сечением.
- Высокая скорость распространения пламени в условиях турбулентности, создаваемой на входе в камеру сгорания при помощи специального турбулизатора, нагревающегося на стационарном режиме за счёт теплопередачи от зоны горения и повышающего температуру проходящих через него исходных реагентов.
- Повышение теплонапряженности в камере сгорания приводит к интенсификации процессов теплопереноса в зоне горения и к мелкомасштабной турбулентности в ней, при которой перемешивание исходных реагентов и продуктов сгорания достигает молекулярного уровня, увеличивая скорость конверсии исходных реагентов и скорость распространения пламени.

- Исключительно высокая удельная производительность по исходным реагентам и низкая металлоемкость камеры сгорания.
- Эффективное перемешивание топлива и окислителя до входа в камеру сгорания, мелкомасштабная турбулентность в зоне горения и малые времена пребывания в ней способствуют уменьшению сажеобразования.
- Высокие скорость, плотность и газодинамический напор турбулентного потока в камере сгорания снижают осаждение сажи на ее горячих внутренних поверхностях.

В работе [33] приведены результаты экспериментов по получению синтез-газа при парциальном окислении богатых смесей модельного биогаза с кислородом (коэффициент избытка кислорода $0.32 < \alpha < 0.36$) в РХПТ. В [34] было показано, что в РХПТ экспериментальный выход продуктов парциального окисления модельного биогаза в синтез-газ хорошо согласуется с рассчитанным по модели проточного реактора идеального вытеснения (ПРИВ). В этой математической модели основным допущением является отсутствие на стационарном режиме работы проточного реактора градиентов температур и концентраций в его поперечных сечениях.

В РХПТ повышение теплонапряженности камеры сгорания приводит к уменьшению масштаба турбулентных вихрей, что создаёт условия для такого уменьшения градиентов температур и концентраций в зоне горения, при котором макрокинетика химического процесса слабо зависит от процессов переноса. Вследствие этого исследование влияния сезонных изменений состава ПНГ на выходы ацетилена и синтез-газа при окислительном пиролизе ПНГ было проведено по математической модели ПРИВ в адиабатическом приближении. Расчеты проводили по кинетическому механизму GRI-Mech 3.0 [35] с использованием модуля Reaction Engineering Lab из лицензионного пакета программ COMSOL 3.5a [36].

Согласно данным состава природного газа (ПГ), поступавшего на площадку Волгоградского предприятия «Химпром» в различное время года, следует, что в летнее время максимальные мольные соотношения соответствуют значениям $C_2H_6/CH_4=0.15$ и $C_3H_8/CH_4=0.05$, а в зимнее – $C_2H_6/CH_4=0.05$ и $C_3H_8/CH_4=0.01$. Первое из этих соотношений приближает так называемый природный газ к показателям состава ПНГ после первой ступени сепарации. Так, например, газ Самотлорского месторождения после первой ступени сепарации ПНГ содержит всего 81.7% об. метана, 5.63% об. этана и 6.67% об. пропана [37]; соответственно, значения отношений $C_2H_6/CH_4=0.069$ и $C_3H_8/CH_4=0.082$.

В ходе работы моделировали кинетику окислительного пиролиза в адиабатическом приближении по модели ПРИВ, которая учитывает только процессы химической кинетики, не осложненные процессами переноса, для двух модельных смесей с кислородом: ПНГ летнего состава ($C_2H_6/CH_4=0.15$; $C_3H_8/CH_4=0.05$) и магистрального ПГ зимнего состава ($C_2H_6/CH_4=0.0151$; $C_3H_8/CH_4=0.007$) при одних и тех же значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha=0.3$ и давления в камере сгорания $P_{кс}$.

В реакторе РХПТ были проведены эксперименты по окислительному пиролизу кислородом природного газа из московской магистрали. При начальных условиях: коэффициент избытка окислителя $\alpha=0.3$, суммарный моль-

ный расход смеси природного газа с кислородом $F_0^{\text{mixt}} = 0.216$ моль/с, объём камеры сгорания $V_{\text{КС}} = 15.1$ см³ и давление в ней $P_{\text{КС}} = 0.5$ МПа в продуктах сгорания по показаниям газоанализатора был достигнут максимальный выход ацетилена 6% об.

В дальнейшем моделирование проводили с такими же значениями начальных условий, как и в эксперименте. Расчётная температура T_0 потока смеси реагентов в камере сгорания была подобрана путём нескольких итераций так, чтобы расчётный максимальный выход ацетилена соответствовал экспериментальному значению 6% об. при экспериментальном значении объёма камеры сгорания РХПТ $V_{\text{Р}} = V_{\text{КС}} = 15.1$ см³ (рис. 15А). Из результатов расчётов исходной смеси ПГ зимнего состава, приведенных в табл. 3 и на рис. 15А, видно, что максимум выхода ацетилена достигается при $V_{\text{Р}} = 15.76$ см³.

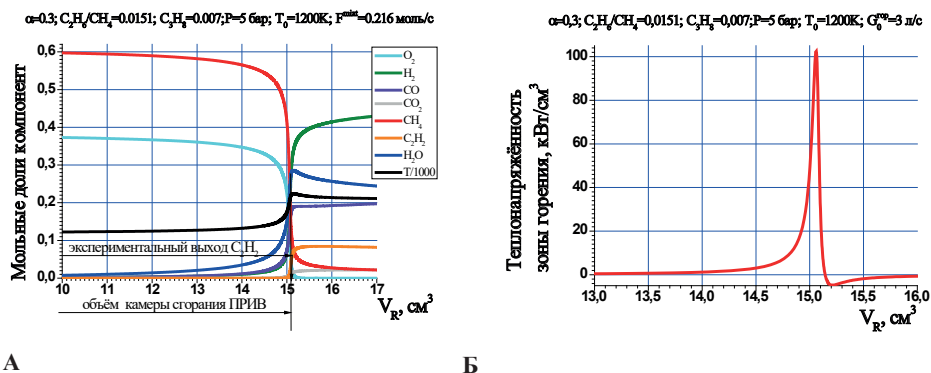


Рис.15. Численное моделирование процесса окисипиролиза ПГ зимнего состава с кислородом по мере прохождения газовым потоком объёма камеры сгорания $V_{\text{Р}}$ в модели ПРИВ. Зависимости: А – концентраций реагентов, продуктов и $T_{\text{прод}}$; Б – максимальной теплонапряжённости зоны горения.

Из данных табл. 3 (строки 1 и 2) видно, что по сравнению с окислительным пиролизом ПГ зимнего состава при окислительном пиролизе ПНГ летнего состава и той же температуре реагентов на входе в камеру сгорания $T_0 = 1200$ К, а также при увеличении в 8 раз количества этана и в 6 раз пропана несколько увеличивается максимальный выход ацетилена (до 8.75% об.), уменьшаются в шесть раз время пребывания (0.56 мс) и, соответственно, необходимый для достижения максимального выхода ацетилена в 5 раз объём камеры сгорания (2.89 см³), почти в два раза увеличивается максимальная теплонапряжённость в зоне горения ($Q_{\text{max}} = 180$ кВт/см³) и увеличивается температура продуктов сгорания на 123° ($T_{\text{прод}} = 2254$ К).

Таким образом, изменение сезонного состава ПНГ при прочих равных условиях существенно влияет на время пребывания, объём камеры сгорания, её теплонапряжённость, температуру продуктов сгорания и выход ацетилена.

Таблица 3. Результаты численных расчетов по модели ПРИВ окислительного пиролиза ПГ зимнего и ПНГ летнего составов.

Начальные условия при $\alpha=0.3$ и $P_{\text{КС}}=0.5$ МПа					геометрические, временные и тепловые параметры				Состав продуктов оксипиролиза ПГ и ПНГ в условиях достижения максимума C_2H_2					
	$\frac{C_2H_6}{C_2H_4}$	$\frac{C_2H_8}{C_2H_4}$	F_0^{mixt}	T_0	$V_{\text{КС}}$	τ	Q_{max}	$T_{\text{прод}}$	CH_4	C_2H_2	H_2	CO	H_2O	CO_2
Размер- ность	Мольные соотношения в ПГ и ПНГ		моль/с	К	см ³	мс	кВт/ см ³	К	Мольные проценты					
Зимний ПГ	0.015	0.007	0.216	1200	15.76	3.44	104	2148	3.01	8.44	40.79	19.14	25.11	2.09
Летний ПНГ	0.150	0.050	0.216	1200	2.89	0.56	108	2254	2.94	8.75	39.70	20.84	25.18	2.13
Летний ПНГ	0.150	0.050	0.359	1087	16.04	2.39	138	2129	4.06	8.68	37.72	20.57	26.37	2.12

Примечание: α – коэффициент избытка кислорода; $P_{\text{КС}}$ – давление в камере сгорания;

F_0^{mixt} – мольный расход смеси исходных реагентов;

T_0 – температура этой смеси на входе в камеру сгорания;

$T_{\text{прод}}$ – адиабатическая температура продуктов перед выходом из камеры сгорания;

$V_{\text{КС}}$ – объём камеры сгорания, при максимальном выходе C_2H_2 и $T_{\text{прод}}$;

τ – расчётное время пребывания в камере сгорания;

Q_{max} – максимум теплонапряжённости в зоне горения;

Для того, чтобы провести процесс окислительного пиролиза ПНГ летнего состава с кислородом в камере сгорания РХПТ с тем же её объёмом, что и для ПГ зимнего состава (например, $V_{\text{КС}}=16$ см³), необходимо увеличить мольный расход через него, который из-за более высокой плотности потока, проходящего через турбулизатор, будет нагреваться в нём при $Q_{\text{max}}=120\text{--}140$ кВт/см³ до $T_0 < 1200$ К.

В последней строке табл. 3 приведены результаты расчётов процесса окислительного пиролиза ПНГ летнего состава с кислородом в камере сгорания ПРИВ при значениях $V_{\text{КС}}=16$ см³, $F_0^{\text{mixt}}=0.359$ моль/с и $T_0=1087$ К. При этих исходных данных достигается максимальный выход ацетилена (8.68 % об.) в горячих продуктах с $T_{\text{прод}}=2129$ К, $Q_{\text{max}}=138$ кВт/см³ и $\tau=2.385$ мс, т.е. становится возможным использовать тот же РХПТ, что и для окислительного пиролиза ПГ зимнего состава. При этом видно, что в тёплый период мольная производительность проточного реактора идеального вытеснения по исходным реагентам увеличивается в 1.66 раза.

Следует также отметить, что различия теплофизических свойств смесей при сезонных изменениях состава ПНГ с кислородом должны сказываться на не учитываемом в модели ПРИВ процессе теплообмена между зоной горения и турбулизатором. Поэтому в реальном процессе из-за различия этих свойств, значения T_0 могут отличаться от модельных. Скомпенсировать при неизменном значении α теплофизические свойства смесей ПНГ с кислородом различного сезонного состава, тепловые потери и теплонапряжённость зоны горения можно предварительным изменением температуры смеси исходных реагентов в теплообменнике, установленном перед камерой сгорания, а также изменением мольного расхода перед ней.

Следует также отметить, что увеличение в исходной смеси реагентов концентраций C_2H_6 и C_3H_8 при прочих равных условиях уменьшает время предпламенных процессов (а, следовательно, и объём между турбулизатором и очагом воспламенения) и облегчает проблему эффективности нестационарного режима поджига богатых метансодержащих смесей с кислородом. Поэтому компенсировать этот эффект при сезонных изменениях состава ПНГ в одном и том же РХПТ можно уменьшением расхода добавочного кислорода при поджиге.

Несмотря на то, что полученные результаты дают только приближённую картину влияния сезонных изменений состава попутного нефтяного газа на кинетику его окислительного пиролиза в РХПТ, на основании полученных закономерностей всё же можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение концентрации C_2H_6 и C_3H_8 в ПНГ летнего состава при прочих равных условиях способствует более надёжному поджигу сверхбогатых его смесей с кислородом, стабильному горению на стационарном режиме, который устанавливается после отключения поджигающего устройства, уменьшает на этом режиме область предпламенных реакций и время пребывания в камере сгорания.

2. Компенсацию сезонных изменений состава ПНГ в одном и том же РХПТ можно осуществить совместной регулировкой предварительного нагрева смеси реагентов с заданным значением α , её суммарного мольного расхода и расходом добавочного кислорода при поджиге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.А.Миллер. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Том I. Л.: Химия, 1969, с. 680.
2. В.Н.Антонов, А.С.Лапидус. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970, С. 416.
3. Лапидус А.С. Современное состояние промышленных способов производства ацетилена. // Химия ацетилена. Труды III Всесоюзной конференции. Отв. ред. А.А.Петров. М.: Наука, 1972, с. 419.
4. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. 13. www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/home.htm
5. Pässler, P.; Hefner, W.; Buckl, K.; Meinass, H.; Meiswinkel, A.; Wernicke, H.; Ebersberg, G.; Müller, R.; Bässler, J.; Behringer, H.; Mayer, D. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008. DOI: 10.1002/14356007.a01 097.pub3.
6. Энциклопедия полимеров. Под гл. ред. В.А.Кабанова. Том 3.
7. Lobo W.E. Acetylene costs today. *Chem. Eng. Progr.*, 1961, vol.57, №11, p. 35-42.
8. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. 255 с.
9. Харламов В.В., Алипов Н.Е., Коновалов Н.И. Окислительный пиролиз метана до ацетилена. – М. «Химия», 1968.
10. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
11. Маретина И.А. Пути практического решения проблемы использования ди-ацетилена в промышленности основного органического синтеза (обзор) // Журн. прикл. химии, 1996. Т. 69. № 3. С. 353–364.

12. Трофимов Б.А. Некоторые аспекты химии ацетилена // Журн. орган. химии, 1995. Т. 31. № 9. С. 1368-1387.
13. Степухович А.Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Саратов. Изд-во СГУ, 1965, 302 с.
14. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов. М.: «Химия». 1970, 224 с.
15. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.М. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
16. Кондратьев В.Н. Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 263 с.
17. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводов М.: Химия, 1990, с.23.
18. Арутюнов В.С.. Окислительная конверсия природного газа. М.:КРАСАНД, 2011. 640 с.
19. Holmen, A.; Rokstad, O. A.; Solbakken, A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1. Methane to acetylene. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1976, 15 (3), 439–444.
20. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании объемной реакции метана с воздухом // Кинетика и катализ - 1997, Т.38, № 2, с.207-230.
21. Hughes K., Turanyi T., Clague A., Pilling M., Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane // Int. J. Chem. Kinet., 2001. V. 33. N. 9. P. 513–538.
22. G. L. Agafonov, A. A. Borisov, V. N. Smirnov, K. Ya. Troshin, P. A. Vlasov, and Ju.rgen Warnatz G. L. Soot formation during pyrolysis of methane and rich methane/oxygen mixtures behind reflected shock waves soot formation during pyrolysis of methane and rich methane/oxygen mixtures behind reflected shock waves// Combust. Sci. and Tech., 180: 2008.
23. Fau G., Gascoin N., Gillard P. Steelant J. Methane pyrolysis. Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations // J. Analyt. Appl. Pyrolysis, 2013. V. 104. P. 1–9.
24. Wang H 2011 Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames *Proc. Combust. Inst.* **33** 41–67.
25. Agafonov G L, Bilera I V, Vlasov P A, Kolbanovskii Yu A, Smirnov V N and Tereza A M 2015 Soot Formation during the Pyrolysis and Oxidation of Acetylene and Ethylene in Shock Waves *Kinetics and Catalysis*, **56** 12-30.
26. Харламов В.В., Алипов Н.Е., Коновалов Н.И., Сергеев С.П. Выделение ацетилена из газов окислительного пиролиза метана. – М. Химия, 1969, с. 96.
27. Гриненко Б.С, Окислительный пиролиз метана в высокоскоростном газовом потоке // в сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов», Изд. АН СССР, 1956. С. 106-114.
28. Махлин В.А. Сажеобразование и сажеочистка – проблемы технологии парциального окисления углеводородов // Химическая промышленность сегодня, 2006. №8. С. 13-19.
29. Каримова А.Р., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязdanов Р.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов. Нефтегазохимия, 2015, № 1, с. 17-20.
30. Билера И.В., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Получение синтез-газа при горении метансодержащего сырья в проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью // Эта книга, глава 2.
31. Колбановский Ю.А., Билера И.В., Россихин И.В., Трошин К.Я. Одностадийная конверсия попутного нефтяного и природного газа в синтез-газ в процессах

горения и самовоспламенения // Российский химический журнал 2010, том 54, №5, С. 62–69.

32. Билера И.В., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Получение синтез-газа при горении метано-кислородных смесей. // Газохимия, 2011. №3-4, С.41-45

33. Колбановский Ю.А., Буравцев Н.Н., Билера И.В., Россихин И.В., Борисов Ю.А. Конверсия биогаза в синтез-газ в реакторе с высокой теплонапряженностью. Нефтегазохимия, 2015, № 1, с. 28-32.

34. Буравцев Н.Н., Билера И.В., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Получение синтез-газа из биогаза при горении на базе ракетных технологий. – Космический вызов XXI века, Том 5. Новые материалы, технологии и приборы для космической техники. Под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Г.К. Коротаева. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2016, с.235-246.

35. GRI-Mech 3.0 <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>

36. COMSOL Multiphysics <http://www.comsol.com/chemical-reaction-engineering-module>

37. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. / Под ред. Глаголевой О.Ф. и Капустина В.М.. М.: Химия, Колосс, 2005, с.259.

ГЛАВА 4.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В СИНТЕЗ-ГАЗ
В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ.

С.О.Дорофеенко, Е.В.Полианчик

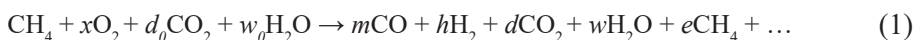
*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1.
epolian@mai.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000004

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ – смесь водорода и окиси углерода – составляет основу многих многотоннажных химических процессов, в т.ч. получения синтетического жидкого топлива (СЖТ) по реакции Фишера-Тропша, синтеза метанола, формальдегида и других. Основными сырьевыми источниками, используемыми для получения синтез-газа (и водорода, который также получают из синтез-газа, используя конверсию с водяным паром) служат: уголь, который газифицируют с получением синтез-газа, а также углеводородные газы, прежде всего, природный газ. Конверсия различных углеводородных газов в синтез-газ включает процесс риформинга – реакции углеводородов с водяным паром, диоксидом углерода и/или кислородом. Эти материально- и энергозатратные промышленные процессы ежегодно потребляют в мире миллионы тонн углеводородов, поэтому даже небольшое увеличение их эффективности сулит значительный экономический эффект.

Общая схема конверсии углеводородов (ниже мы будем преимущественно говорить о конверсии метана, но основные выводы и подходы относятся ко всем углеводородным газам) описывается реакцией (1).



Целью проведения конверсии, как правило, является максимальный выход водорода и оксида углерода (в заданном соотношении 2:1 для синтеза СЖТ или метанола, 1:1 для синтеза диметилового эфира) при наиболее полной конверсии, т.е. минимальном содержании остаточного метана и прочих побочных продуктов в сингазе, обозначенных в уравнении (1) многоточием. Очевидно, что, чем ниже расход окислителя (кислорода, воздуха) в процессе, тем выше тепловая эффективность процесса и выход целевых продуктов: водорода и монооксида углерода. Следует отметить, что сказанное относится не только к процессам окислительной конверсии, которые мы рассматриваем в настоящей работе. Например, паровой риформинг с внешним нагревом, который по уравнению (1) имеет нулевое потребление кислорода, тем не менее, подчиняется правилу минимального потребления кислорода, если мы учтём его расход (а также потребление минерального топлива) там, где генерируется тепловая энергия, расходуемая в процессе парового риформинга.

Привлекательным процессом для конверсии углеводородов в синтез-газ является некаталитическое парциальное окисление, осуществляемое в сверхадиабатических режимах в инертной пористой матрице. Само название «сверхадиабатические» отражает особенность обсуждаемых ниже процессов, заключающуюся в том, что температура реакции в них достигает значений, существенно превышающих адиабатическую температуру реакции (по определению представляющую собой температуру, которая была бы достигнута продуктами по завершении реакции в адиабатических условиях). В этих процессах значительная рекуперация тепла достигается за счет теплообмена газа и твердой пористой матрицы, что позволяет достигать высокой температуры при относительно низком полном тепловыделении в реакции, то есть при низких затратах энергии в процессе.

Известно, что такие процессы реализуются при фильтрационном горении газов (ФГГ) [1]. При высокой скорости потока реагирующего газа (например, газозоудной смеси) реализуется картина сверхадиабатического газового горения в длинной трубе, заполненной твёрдым пористым материалом, схематически представленная на рис. 1. Реагирующий газ поступает в пористую среду при низкой температуре, при которой реакции практически не идут, постепенно нагревается, затем происходит реакция в относительно узком фронте горения. Горячие продукты реакции фильтруются через пористую матрицу, отдавая ей физическое тепло во фронте теплообмена, который распространяется по пористой среде, причём быстрее, чем фронт реакции. Предварительный, до начала реакции, подогрев реакционноспособного газа обеспечивает достижение продуктами реакции температуры, превышающей адиабатическую температуру горения.

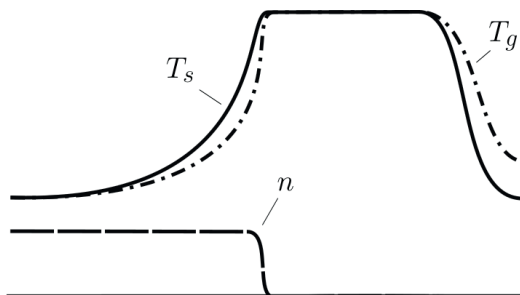


Рис. 1. Качественная картина распределения по длине реактора температуры газа T_g , температуры пористого материала T_s и концентрации реагента n в волне ФГГ.

Картина протекания процесса, представленная на рис. 1, может быть реализована как непрерывная, в частности, в условиях реактора с подвижным слоем пористого материала, представленном на рис. 2. В реакторе с подвижным слоем организовано движение твёрдой пористой среды (например, сыпучего гранулированного материала) противотоком к подаваемому газу. При этом подразумевается, что скорость подачи твёрдого материала согласуется со скоростью подачи газа таким образом, что зона реакции находится в одном положении относительно реактора. Фронт теплообмена горячих газообразных продуктов, представленный на рис. 1, смещается при этом

к выводу продуктов из реактора. Заметим, что в противоточном реакторе с подвижным слоем непрерывно производится перенос нагретого твёрдого материала из горячих газообразных продуктов в поток свежей реакционной смеси для подогрева последней.

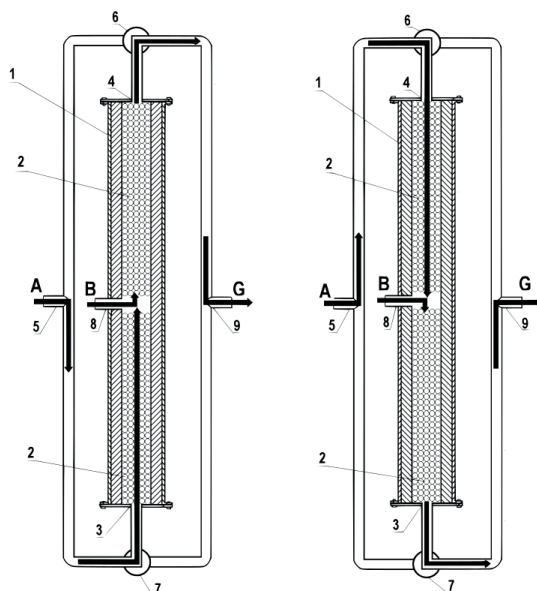


Рис. 2. Реактор с обратным потоком заполненный пористой матрицей (схема). 1 – реактор, 2 – пористая матрица, 3 и 4 – входы, 5 – коллектор реагирующего газа, 6 и 7 – трёхходовые краны, 8 – коллектор газообразных продуктов. Слева – потоки в первом полуцикле, справа – во втором.

Другую возможность (квази)непрерывного проведения процесса предоставляет реактор с обратным потоком, схематически представленный на рис. 3 [2, 3].

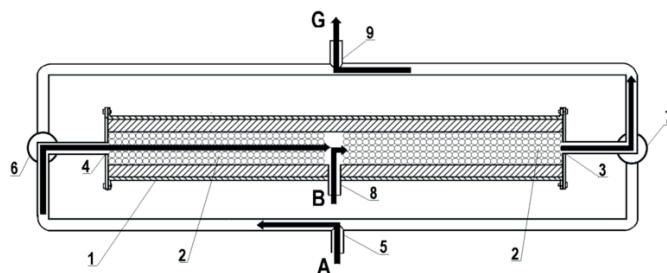


Рис. 3. Реактор с обратным потоком с перемешиванием реагентов (схема). 1 – реактор, 2 – пористая матрица, 3 и 4 – входы, 5 – подача метано-паровой смеси (реагент А), 6 и 7 – трёхходовые краны, 8 – подача кислорода (реагент В); 9 – коллектор сингаза G.

Реактор с обратным потоком позволяет, подобно реактору с подвижным слоем, осуществить рекуперацию тепла газообразных продуктов для

подогрева реакционной смеси. Процесс осуществляется циклически. Для этого в реактор 1, заполненный пористым твёрдым материалом 2, нагретым ранее, в первом полуцикле подают реагирующий газ через ввод 3. В реакторе реализуется картина процесса, изображённая на рис. 1 – реагирующий газ, поступающий холодным через ввод 3, разогревается за счёт теплообмена с матрицей, и по слою пористого материала распространяются фронт реакции и фронт прогрева твёрдого материала. Последний распространяется быстрее фронта реакции. Газообразные продукты нагревают пористую матрицу, отдавая ей физическое тепло, и выводятся через вывод 4. Когда фронт прогрева твёрдой матрицы/охлаждения газообразных продуктов достигает выхода из реактора 4, направление потока газа меняют на противоположное, переключая трёхходовые краны 6 и 7. Таким образом, прогретый слой пористого материала при изменении направления потока оказывается «перенесён» навстречу подаваемому реагирующему газу для его подогрева. Во втором полуцикле процесс повторяется зеркально.

Открываемая сверхадиабатическим фильтрационным горением газов возможность проводить при повышенной температуре реакции с низким чистым тепловым эффектом не могла не привлечь внимания разработчиков процессов конверсии углеводородов в синтез-газ. Процессы конверсии в режиме сверхадиабатического ФГГ привлекательны не только благодаря их потенциально высокой энергетической эффективности, но и потому, что в этих процессах, в отличие от современных промышленных альтернатив, интенсификация реакции достигается не путем применения катализатора, а путем проведения реакции при высокой температуре. Это снимает проблемы, связанные с высокой стоимостью, закоксовыванием и отравлением катализатора. В идеальном случае температуру процесса следует ограничивать только компромиссом между структурной прочностью пористой матрицы и реакционной ёмкостью, поскольку более высокая температура смещает химические равновесия в благоприятном направлении, то есть, к образованию водорода и монооксида углерода. Высокая температура также ускоряет химические реакции и, таким образом, обеспечивает интенсификацию процесса в реакторе, увеличивая его производительность. В то же время высокая температура должна быть достигнута при минимально возможных затратах энергии, которая в случае парциального окисления является чистым тепловыделением химических реакций, протекающих в реакторе. Подробный обзор современного состояния исследований в этой области приведен в [4].

Добавление воды (пара) в реакционную систему обещает дальнейшее увеличение выхода водорода при более низких затратах энергии, поскольку вода может частично заменять кислород в качестве реагента, давая дополнительный водород в эндотермических реакциях паровой конверсии метана. Несколько исследований было посвящено поиску возможных дальнейших улучшений процессов парциального окисления путем включения в процесс в режимах ФГГ пара с целью снижения потребления кислорода на единицу конвертированного метана и одновременного увеличения выхода водорода [5-7]. Экспериментальные исследования и моделирование с использованием более или менее детальных реакционных кинетических механизмов ФГГ

ультра-богатых смесей метана-кислорода-воздушного пара в инертных пористых матрицах показывают, что несмотря на добавление пара к газовой смеси, водяной пар в процессе скорее вырабатывается, чем потребляется. Это связано с тем, что самосогласованная температура горения при ФГТ «сама выбирает себе» значение слишком низкое, чтобы вызвать сколько-нибудь заметную скорость некаталитических реакций воды с метаном [5-7].

Чтобы понять причины такого поведения, рассмотрим более простую и наглядную модель ФГТ – горение реакционноспособного газа при течении в пористой матрице, когда в газе протекает единственная реакция, подчиняющаяся закону Аррениуса, в пределе высокой скорости газового потока [8]. При высокой скорости газового потока, как показано в [9], реализуется фильтрационный режим распространения волны горения. В системе отсчёта, связанной со стационарным фронтом горения, распределение температур и концентрации реагента описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\partial/\partial z(r_g C_g v T_g) &= \beta(T_s - T_g) + QW \\ -\partial/\partial z(r_s C_s u T_s) &= \beta(T_g - T_s) + l\partial^2/\partial z^2(T_s) \\ \partial/\partial z(r_g n v) &= -W \\ W &= nk_0 \exp(-E/T_g)\end{aligned}$$

где z – координата вдоль оси реактора; r_g и r_s – плотности, C_g и C_s – удельные теплоёмкости, v и u – скорости, T_g и T_s – температуры газа и твёрдого материала, соответственно; β – коэффициент теплообмена, λ – теплопроводность; W – скорость химической реакции; n – доля непрореагировавшего реагента, E – энергия активации, k_0 – предэкспоненциальный множитель. Как показано в [8], с ростом скорости подачи газа v растёт и температура горения T_+ (максимальная температура в зоне реакции), но при высоких скоростях подачи газа скорость распространения тепловой волны становится пропорциональной скорости газа. Рост температуры ограничен асимптотическим значением,

$$T_+ = T_0 + Q/C_g + E/\ln(\beta/k_0 C_g), \quad (2)$$

где T_0 – начальная температура реагирующего газа. Второе слагаемое в (2) представляет собой адиабатический разогрев, а третье – предельный сверхадиабатический разогрев, достигаемый за счёт рекуперации тепла на пористом теплоносителе. Важно отметить, что предельный сверхадиабатический разогрев определяется активационными параметрами химической реакции.

Как было сказано выше, для более эффективной конверсии углеводородов в режиме ФГТ требуется высокая температура горения, причём при наименьшем брутто тепловом эффекте реакции. Таким образом, для достижения более высокой температуры горения следует насколько возможно «отложить» воспламенение реакционной смеси до более высокой температуры. Вид уравнения (2) подсказывает, что одним из возможных путей решения этой задачи могло бы быть применение ингибиторов, затрудняющих воспламенение реакционной смеси. Авторам, однако, не известно никаких работ, которые проводились бы в этом направлении. Ниже мы обсуждаем

другой подход для достижения заявленной цели обеспечения высокой температуры горения в режиме ФГГ при малом потреблении кислорода.

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НЕ ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ

Естественный путь не допустить преждевременного начала реакции углеводородных газов и кислорода в сверхadiaбатическом процессе неполного окисления – не допускать их смешения до того, как проведен предварительный разогрев реагентов за счёт тепла горячего синтез-газа. Реализация подобных процессов с рекуперативным подогревом в теплообменниках возможна, однако создание высокотемпературных теплообменников газ/газ требует огромных поверхностей теплообмена и предъявляет высокие требования к материалам теплообменников. Реакторы ФГГ неизмеримо проще по аппаратному исполнению, поскольку в них реализован теплообмен газ/твердая фаза с очень высокой поверхностью теплообмена.

Решение проблемы совмещения высокой эффективности рекуперативного теплообмена, присущей процессам ФГГ, с отложенным воспламенением реакционной смеси предложено авторами в [10], где описана новая версия реактора с обращаемым потоком, обеспечивающая возможность достижения более высокого нагрева реакционной смеси. Здесь мы кратко опишем суть предложенного метода.

Поскольку достижению желаемого высокого разогрева при ФГ предварительно смешанных газов препятствует то, что реакционная смесь преждевременно начинает активно реагировать, мы предотвращаем эту реакцию, откладывая перемешивание реагентов до тех пор, пока один из них не будет достаточно разогрет, причём разогрев проводится как рекуперативный подогрев теплом, запасённым в твёрдой пористой матрице. Рассмотрим сначала конверсию метана посредством неполного окисления с кислородом и паром. Обобщение предложенного подхода для других углеводородов не представляет сложности.

Реактор с циклическим обращаемым потоком представлен на рис. 3. Рассмотрим установившийся циклический процесс его работы. В течение первого полупериода реагент А (в данном случае метанопаровая смесь) подается в реактор 1 через трехходовой клапан 6 через впускное отверстие 4. Поскольку метано-паровая смесь фильтруется через пористую матрицу 2, которая была предварительно нагрета в течение предыдущего цикла, метанопаровая смесь нагревается и достигает средней части реактора при высокой температуре, в то время как часть пористой матрицы, прилегающая к впускному отверстию 3, охлаждается. Реагент В (кислород) подается через вход 8 в среднюю часть реактора. Поскольку мы хотим получать синтез-газ путем частичного окисления, кислород подаётся в субстехиометрических количествах. Кислород, подаваемый в середину реактора, реагирует с метаном с существенным тепловыделением. При высокой температуре, достигаемой в зоне реакции, из-за присутствия большого количества свободных радикалов вода также может вступать в реакцию с метаном, выделяя дополнительный водород. (Вода может начать реагировать с метаном

даже до того, как нагретая метанопаровая смесь достигает средней части реактора. Однако этот процесс кинетически задерживается до тех пор, пока в зоне реакции кислорода не образуется избыток свободных радикалов. Для простоты пока пренебрежём этой возможностью.) Реакционная зона в средней части реактора относительно узкая по сравнению с общими размерами реактора. Образовавшийся горячий синтез-газ из зоны реакции фильтруется через пористую матрицу, которая в течение предыдущего полупериода была охлаждена около выхода 3, и отдаёт своё физическое тепло на то, чтобы снова нагревать пористую матрицу. Таким образом, синтез-газ G выходит из реактора через выпускное отверстие 3 и клапан 7 до вывода 9 в существенной мере охлаждённым. Когда пористая матрица в прилегающей к отверстию 3 части реактора нагревается, клапаны 6 и 7 переключаются, и процесс протекает зеркально во втором полупериоде.

Описанная схема позволяет добиться предварительного разогрева одного из реагентов (ниже мы покажем, что это должен быть реагент, который имеет большую теплоёмкость) до вступления в реакцию и тем самым достичь сверхадиабатического разогрева в зоне реакции. Возникает задача разработки модели для оптимизации процесса. Рассмотрим упрощённую грубую модель для описания основных зависимостей процесса от основных параметров управления, а именно, расходов метана, пара и кислорода. Проведём оценку в приближении установления термодинамического равновесия в продуктах реакции. Схематическое распределение температуры и расхода химических веществ в определённый момент процесса представлены на рис. 4.

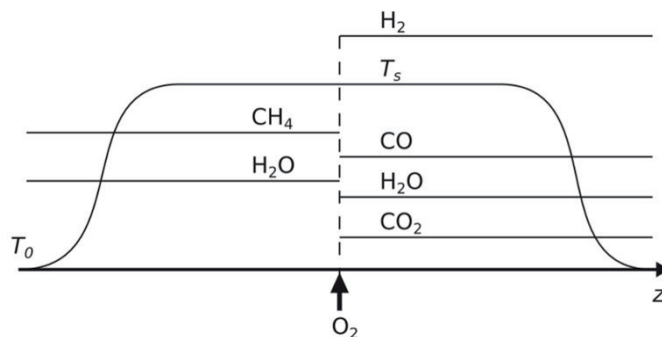


Рис. 4. Схематическое распределение температуры и расхода химических веществ в определенный момент процесса. Z – пространственная координата вдоль оси реактора. Газ в реакторе протекает в положительном направлении z .

Смесь метана и пара подается в реактор слева при начальной температуре T_0 . Смесь фильтруется сквозь пористую матрицу, которая ранее была нагрета до высокой температуры T_+ в течение предыдущего полупериода процесса. Благодаря межфазному теплообмену пористая среда в левом конце реактора остывает, а газ нагревается до температуры T_+ . Фронт теплообмена, в котором нагревается метанопаровая смесь, распространяется в направлении потока газа. Эта предварительно нагретая смесь метана и пара

достигает центра реактора, где подаётся кислород. Здесь, в реакционной зоне, кислород реагирует с метаном и образуются продукты реакции (сингаз).

Мы полагаем зону реакции достаточно узкой по сравнению с общей длиной реактора, поэтому можем считать её разрывом. Продукты реакции, которые включают водород, моно- и диоксид углерода, воду и некоторые второстепенные продукты, выходят из реакционной зоны и далее втекают в часть пористой среды, которая была охлаждена в течение предыдущего полупериода процесса. Фронт теплообмена, в котором охлаждается сингаз, также распространяется в направлении потока газа. Внутри этого фронта теплообмена сингаз быстро остывает. Физическая теплота охлаждения продуктов от T_+ до T_0 выше, чем это необходимо для нагревания смеси метана и пара от T_0 до T_+ , так как массовый расход продуктов превышает массовый расход реагента А (метанопаровой смеси) на массовый расход реагента В (кислорода), и, следовательно, конвективный поток тепла с синтез-газом выше, чем у реагента А. Так как охлаждение продуктов и предварительный нагрев реагента А достигаются посредством теплообмена с пористой средой, это означает, что фронт нагревания реагента А (охлаждение пористой матрицы, левый фронт теплообмена на рис. 4) распространяется медленнее, чем фронт охлаждения синтез-газа (нагревания пористой среды, правый фронт теплообмена на рис. 4). В установившемся циклическом процессе возникают периоды, когда из реактора выходят относительно горячие потоки сингаза. Этот в среднем тёплый синтез-газ частично уносит тепло, выделяемое в реакции.

Заметим также, что в установившемся циклическом процессе температура пористой матрицы T_+ одинакова как слева, так и справа от реакционной зоны. В противном случае эта температура должна была бы расти или уменьшаться в последовательных циклах. Мы предполагаем, что реактор достаточно длинный, чтобы не учитывать эффекты переходных процессов, связанных с переключением обратного потока на общую производительность. Предположим далее, что реактор достаточно теплоизолирован, чтобы пренебречь боковыми потерями тепла через стенки реактора. Наконец, поскольку мы ищем условия реакции при высоких температурах, полагаем, что в протяжённых горячих зонах в пористой матрице, через которые протекает сингаз, происходит установление термодинамически равновесного состава продуктов. Вышеприведенные допущения дают основу для описания зависимости процесса от параметров управления.

Мы рассматриваем реакцию конверсии (1), протекающую в относительно узкой зоне, как схематично представлено на рис. 4. В зоне реакции кислород полностью расходуется. Некоторые компоненты, например, вода, могут первоначально накапливаться в реакциях окисления метана и далее частично потребляться, например, в реакции водяного сдвига. Свободные радикалы сначала образуются, а затем расходуются по мере протекания реакции. За короткое время (по сравнению с общим временем пребывания газа в реакторе) химические реакции приходят к равновесию. Предположим, что в равновесии сингаз не содержит других компонентов, кроме тех, которые показаны на рис. 4. Обоснованность этого предположения подтверждается расчётами, проведенными в [11].

Стехиометрические коэффициенты в уравнении (1) не являются априорно известными, поскольку они должны быть самосогласованны с установившейся температурой T_+ , которая также не известна априори. Поэтому наша задача – определить T_+ и состав синтез-газа (т.е. стехиометрические коэффициенты m , d , h , w_s) в зависимости от расхода газов, подаваемых в реактор (x и w_0). Молярный расход метана принимаем равным единице. Это естественный выбор, поскольку мы рассматриваем именно конверсию метана.

В зоне горения соблюдаются условия сохранения для:

$$\text{углерода} \quad I = d + m \quad (3)$$

$$\text{водорода} \quad 4 + 2w_0 = 2w_s + 2h \quad (4)$$

$$\text{кислорода} \quad w_0 + 2x = 2d + m + w_s \quad (5)$$

Другое уравнение следует из сохранения энергии. Это уравнение принимает вид равенства суммы энтальпий исходных реагентов, поступающих в зону горения, и полной энтальпии образовавшегося синтез-газа:

$$w_0 \cdot H_w(T_+) + x \cdot H_x(T_0) + H_f(T_+) = h \cdot H_h(T_+) + w_s \cdot H_w(T_+) + m \cdot H_m(T_+) + d \cdot H_d(T_+) \quad (6)$$

где $H_f(T)$, $H_w(T)$, ... – полные молярные энтальпии топлива (метана), воды и т.д. при соответствующей температуре T .

Система уравнений (3)–(6) остаётся незамкнутой. Для её замыкания воспользуемся условием термодинамического равновесия,

$$d \times h = m \times w_s \times k_f(T_+), \quad (7)$$

где $k_f(T)$ – константа равновесия, которая является известной функцией температуры и может быть выражена через константы диссоциации соответствующих газов [11]:

$$k_f(T) = K_m(T) \cdot K_w(T) / (K_d(T) \cdot K_h(T)) \quad (8)$$

Решения замкнутой системы уравнений (3)–(7) также должны проверяться на согласованность, а именно, на отсутствие остаточного углерода в продуктах. Это условие имеет вид [12, 13]:

$$K_c(T_+) > [C] = P \cdot K_m^2(T_+) / K_d(T_+) \times m^2 / (d \cdot (h + d + m + w_s)), \quad (9)$$

где P – давление газа в реакторе.

Система уравнений (3)–(7) может быть разрешена при заданных расходах кислорода и воды, подаваемых в реактор (x и w_0). (Напомним, что за единицу принимается молярный расход метана.) Тем самым даётся метод расчета самосогласованного по температуре горения и составу сингаза режима конверсии для заданного набора потоков реагентов. Однако решение этой прямой задачи неизбежно приведёт к множеству нефизических результатов, поскольку далеко не все сочетания исходных расходов реагентов позволяют получить процесс с высокой температурой горения и равновесным соста-

вом продуктов. Поскольку наша задача состоит в нахождении условий, при которых могут быть реализованы высокотемпературные режимы, рассмотрим обратную задачу. Следующая процедура дает возможность описать область параметров управления, обеспечивающих благоприятные условия для конверсии метана в сингаз.

Основными параметрами управления являются расход кислорода x и пара w_0 . Определим изотермы постоянных значений T_+ в этой параметрической плоскости. Задание постоянной температуры, поскольку энтальпии реагентов и константы равновесия (в приближении идеального газа) суть известные функции температуры, превращает систему уравнений (3)–(7) в алгебраическую систему уравнений, которая может быть разрешена в виде $w_0 = w_0(x, T_+)$. Построение изотерм требует исключения нефизических решений, приводящих к $w_0 < 0$, а также нарушающих условие отсутствия равновесного сажеобразования (9).

Изотермы для парокислородной конверсии метана, рассчитанные в соответствии с вышеописанной процедурой, приведены на рис. 5. При расчёте использовались значения теплофизических функций (энтальпии и константы диссоциации) из стандартных справочных баз данных [14–16]. Отметим, что результаты расчётов показывают, что в предлагаемой схеме окислительно-паровой конверсии водяной пар становится необходимым расходуемым реагентом, который при $x < 0.5$ позволяет удержать температуру горения в допустимых пределах и предотвратить сажеобразование.

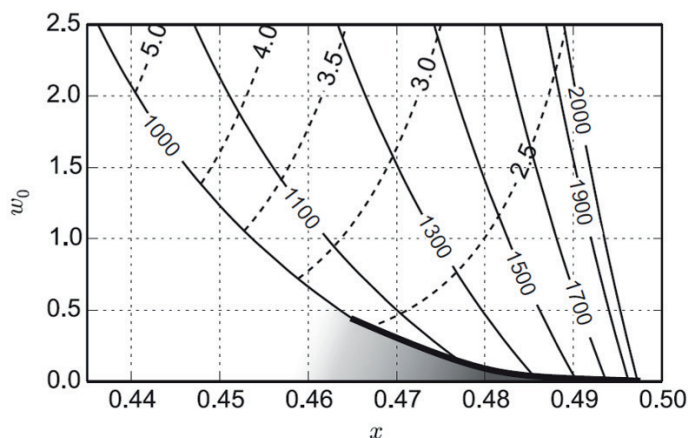


Рис. 5. Параметрическая область конверсии метанопаровой смеси с подачей кислорода в центре реактора в плоскости: мольное отношение пар/метан (w_0) – кислород/метан (x). $T_0 = 300$ К; $P = 0.1$ МПа. Сплошные кривые – расчетные изотермы; на кривых показана температура горения T_+ , К. Затененный криволинейный треугольник указывает область равновесного сажеобразования. Пунктирные линии показывают изолинии постоянного отношения H_2/CO в синтез-газе.

Уравнение (6) может быть представлено в виде:

$$x \cdot (H_x(T_+) - H_x(T_0)) = ((w_0 - w_s) \cdot H_w(T_+) + H_f(T_+) + x \cdot H_x(T_+)) - (h \cdot H_h(T_+) + m \cdot H_m(T_+) + d \cdot H_d(T_+)), \quad (10)$$

откуда очевидно, что суммарный тепловой эффект реакции (1), протекающей при температуре T_+ , равен теплу, затраченному на разогрев кислорода от начальной температуры до T_+ .

Описанная схема применима и при использовании в качестве окислителя воздуха вместо кислорода. В этом случае азот остаётся химически инертным, но войдёт в тепловой баланс со своей теплоёмкостью. Аналогично (10):

$$x \cdot (H_x(T_+) - H_x(T_0)) + n \cdot (H_n(T_+) - H_n(T_0)) = ((w_0 - w_s) \cdot H_w(T_+) + H_f(T_+) + x \cdot H_x(T_+)) - (h \cdot H_h(T_+) + m \cdot H_m(T_+) + d \cdot H_d(T_+)) \quad (11)$$

где $n = 79/21 \times x$ – расход азота.

С добавлением в синтез-газ азота воздуха условие отсутствия равновесного сажеобразования (9) примет следующий вид:

$$K_c(T_+) > [C] = P \cdot K_m^2(T_+) / K_d(T_+) \times m^2 / (d \cdot (n + h + d + m + w_s)) \quad (12)$$

Результаты расчёта изотерм паровоздушной газификации согласно (3)–(5), (7), (11), (12) представлены на рис. 6а.

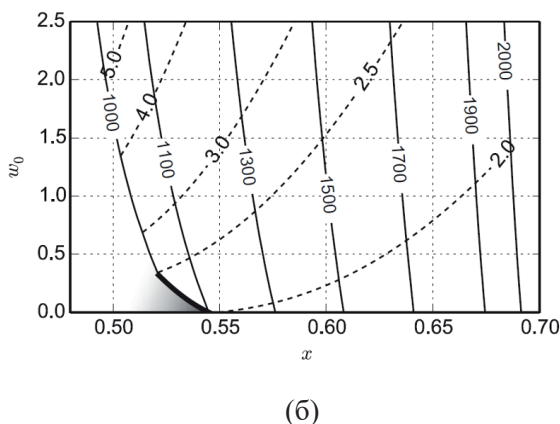
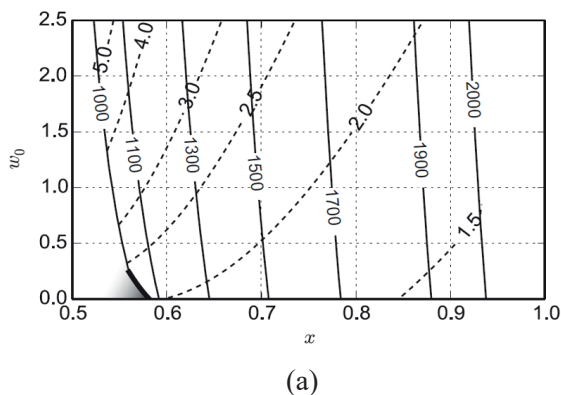


Рис. 6. Параметрическая область воздушно-паровой конверсии метана. а) подача метано-паровой смеси с торца реактора и воздуха в центре; б) подача воздушно-паровой смеси с торца реактора и метана в центре. $T_0 = 300$ К; $P = 0.1$ МПа. Обозначения те же, что на рис. 5.

Поскольку, как наглядно показывают уравнения (10) и (11), брутто-тепловой эффект процесса равен теплу, необходимому для нагревания подаваемого в центр реактора реагента до температуры горения, подавать в центр реактора следует тот из двух реагентов, который имеет меньшую теплоёмкость. Тем самым может быть достигнута более высокая температура горения при том же тепловом эффекте (либо появится возможность снижать тепловой эффект при той же температуре). При воздушно-паровой конверсии теплоёмкость воздуха оказывается выше, чем метана. Соответственно, рационально подавать в центр реактора не воздух, а метан. Водяной пар при этом по-прежнему следует подавать с торца реактора совместно не с метаном, а с воздухом. В таком случае уравнение сохранения энергии примет следующий вид:

$$(H_f(T_+) - H_f(T_0)) = ((w_o - w_s) \cdot H_w(T_+) + H_f(T_+) + x \cdot H_x(T_+) - (h \cdot H_h(T_+) + m \cdot H_m(T_+) + d \cdot H_d(T_+))) \quad (13)$$

Результаты расчёта изотерм паровоздушной газификации для случая подачи метана в центр реактора, согласно (3)-(5), (7), (12), (13), представлены на рис. 6б. Сравнение диаграмм 6а и 6б показывает, что при одинаковом расходе воздуха в последнем случае действительно достигаются более высокие температуры горения. Однако отметим, что при использовании воздуха для достижения той же температуры конверсии требуется больший расход кислорода, и режимы с высокой температурой и чистым расходом водяного пара ($x < 0.5$) становятся недоступными. Вместе с тем, использование высокого расхода пара для регулирования соотношения водород/моноксид углерода не влечёт падения температуры горения.

Выше мы описали процесс окислительно-паровой конверсии метана в сверхадиабатическом режиме ФГГ, реализуемом в реакторе с обратным потоком. При всей привлекательности подобных способов конверсии они включают переходные процессы, связанные с обращением потока, и не являются в полной мере непрерывными.

Окислительно-паровую конверсию в сверхадиабатическом режиме ФГГ можно реализовать и в непрерывном процессе, используя реактор с подвижным слоем пористого теплоносителя, схематически представленный на рис. 7. Подобно реактору, представленному на рис. 1, реактор снабжен затворным шлюзом в его верхней части и аналогичным шлюзом в нижней части. Непрерывный поток пористой среды (сыпучего гранулированного твердого материала) может подаваться с заданным постоянным расходом. Окислительный газ (далее, для определённости, воздушно-паровая смесь) подается из нижней части реактора противотоком к потоку гранулированного твердого вещества. В средней части реактора подается углеводородное топливо (метан). Здесь топливо смешивается с сильно нагретым газообразным окислителем и горит при высокой температуре. Как и выше при рассмотрении реактора с обратным потоком полагаем, что зона смешения реагентов и реакционная зона достаточно мала в осевом направлении реактора по сравнению с габаритами пористого слоя. Кроме того, мы игнорируем любое распределение реагентов по поперечному сечению реактора

и считаем, что поданное топливо равномерно распределено по поперечному сечению по всей длине реакционной зоны. Это может быть достигнуто за счет подачи углеводородного газа или легкокипящей углеводородной жидкости через множество фурм. Нас интересует нахождение условий для высокотемпературного процесса конверсии; это означает, что реакции внутри реакционной зоны могут быстро достигать химического равновесия.

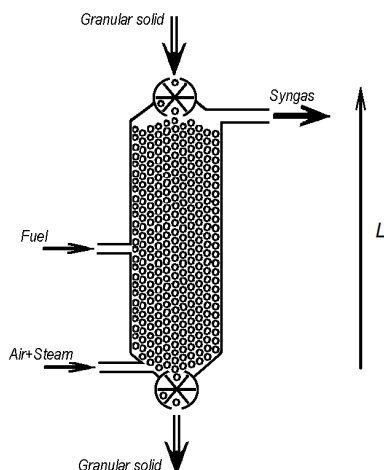


Рис. 7. Реактор с подвижным слоем и отдельными вводами реагентов (схема).

Отметим принципиальное отличие рассматриваемого процесса с раздельной подачей реагентов (ФГ не перемешанных газов) от процесса ФГ газовых смесей, протекающего в реакторе, представленном на рис. 1. В случае заранее перемешанной реакционной смеси скорость распространения волны горения по пористому материалу определяется составом реакционной смеси и скоростью её подачи. Соответственно, скорость подачи твердого материала не может задаваться независимо и должна подстраиваться под скорость фронта горения, так, чтобы последний оставался в реакторе стационарным. В реакторе, представленном на рис. 7, зона горения локализуется в области подачи метана, и скорость подачи пористого материала становится ещё одним независимым параметром управления.

Как и в случае реактора с обращаемым потоком рассмотрим зависимость режимов горения от расхода топлива (метана), воздуха и пара, добавив зависимость от расхода твердого материала. Расход метана по-прежнему принимаем за единицу. Уравнения сохранения (3)-(5), равновесия (7) и условие (12) остаются в силе и для реактора с подвижным слоем. Меняется вид уравнения сохранения энергии в зоне горения. Это уравнение принимает различные формы в зависимости от соотношения теплоемкости потока газа-окислителя (n, x, w_0) и потока гранулированного твердого вещества p .

Режим А. Этот режим устанавливается, когда теплоемкость гранулированного твердого потока ниже, чем теплоемкость газа-окислителя. При этом газ, поступающий в зону горения, полностью отнимает физическое тепло, запасённое в инертном материале, и последний выгружается из реактора хо-

лодным (при начальной температуре газа). Уравнение сохранения энергии принимает вид:

$$w_0 \cdot (H_w(T_+) - H_w(T_0)) + x \cdot (H_x(T_+) - H_x(T_0)) + n \cdot (H_n(T_+) - H_n(T_0)) + (H_f(T_+) - H_f(T_0)) - p \cdot (H_p(T_+) - H_p(T_0)) = ((w_0 - w_s) \cdot H_w(T_+) + H_f(T_+) + x \cdot H_x(T_+)) - (h \cdot H_h(T_+) + m \cdot H_m(T_+) + d \cdot H_d(T_+)) \quad (14)$$

Другими словами, полное изменение энтальпии в реакции (1) при температуре T_+ (правая часть уравнения) равно теплу, необходимому для того, чтобы привести все реагенты от их начальной температуры к температуре горения T_+ за вычетом тепла, выделяемого при охлаждении твердого от T_+ до T_0 .

Уже упоминалось, что расход гранулированного твердого вещества является независимо изменяемым параметром регулирования. В режиме А увеличение расхода гранулированного твердого p приводит к лучшей рекуперации тепла и, следовательно, к более высокой температуре горения (см. ур. (14)). Однако, эта лучшая рекуперация тепла работает только пока выполнено условие, что теплоемкость потока газа-окислителя (воздушно-паровая смесь) выше, чем у гранулированного твердого вещества:

$$w_0 \cdot (H_w(T_+) - H_w(T_0)) + x \cdot (H_x(T_+) - H_x(T_0)) + n \cdot (H_n(T_+) - H_n(T_0)) \geq p \cdot (H_p(T_+) - H_p(T_0)) \quad (15)$$

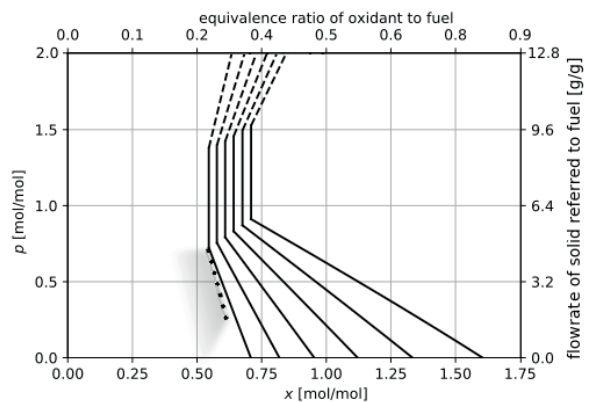
Режим В. В случае увеличения расхода твердого вещества до определенного значения его теплоемкость превышает теплоемкость потока газа-окислителя. Это приводит к резкому изменению температурного режима в реакторе. Когда теплоемкость газа-окислителя ниже, чем у гранулированного материала, последний выходит из зоны горения, сохраняя температуру горения. Зона теплообмена, в которой нагревается газ, смещается на дно реактора, и, поскольку теплоемкость газа ниже, нагрев газа до температуры горения не поглощает все физическое тепло горячего твердого вещества, гранулированный материал выгружается «теплым». Заметим, однако, что, поскольку синтез-газ включает не только газ-окислитель, но также (в химически преобразованном состоянии) и топливо, существует возможность для режима ФГ, где теплоемкость потока газа-окислителя ниже, но теплоемкость потока синтез-газа превышает теплоемкость потока гранулированного твердого вещества. В этом промежуточном режиме реакционная зона находится между двумя зонами теплообмена.

Уравнение сохранения энергии для режима В принимает уже знакомый вид (13). Подобно рассмотренному выше режиму А, решения, найденные для описания режима В, должны быть проверены на согласованность. Во-первых, на отсутствие сажи, т.е. выполнение условия (12). Во-вторых, параметрическая область промежуточного режима В, когда изменяется расход гранулированного твердого вещества, находится в диапазоне

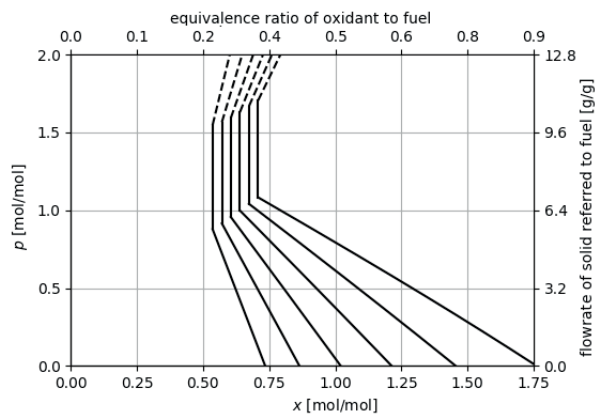
$$w_0 \cdot (H_w(T_+) - H_w(T_0)) + x \cdot (H_x(T_+) - H_x(T_0)) + n \cdot (H_n(T_+) - H_n(T_0)) \leq p \cdot (H_p(T_+) - H_p(T_0)) \leq \xi w \cdot (H_w(T_+) - H_w(T_0)) + m \cdot (H_m(T_+) - H_m(T_0)) + d \cdot (H_d(T_+) - H_d(T_0)) + h \cdot (H_h(T_+) - H_h(T_0)) + n \cdot (H_n(T_+) - H_n(T_0)) \quad (16)$$

Теплоемкость гранулированного потока должна лежать между теплоемкостью газа-окислителя и теплоемкостью синтез-газа. Таким образом, несмотря на то, что расходы гранулированного твердого вещества и азота выпадают из управляющих уравнений, они присутствуют в описании режима В, поскольку они устанавливают для него пределы. При дальнейшем увеличении расхода гранулированного твердого вещества теплоемкость потока твердого превышает теплоемкость сингаза, условие (16) нарушается, и мы попадаем в режим С.

Режим С. Этот режим характеризуется тем, что теплоемкость потока твердого вещества выше, чем теплоемкость синтез-газа, а, следовательно, еще сильнее превышает теплоемкость газа-окислителя.



(a)



(б)

Рис. 8. Параметрическая область конверсии метана воздушно-паровой смесью с подачей метана в центре реактора в плоскости: расход твердого (p) – расход кислорода (x). а) $w_0 = 0$, б) $w_0 = 0.5$. $T_0 = 300$ К; $P = 0.1$ МПа. Расчетные изотермы: сплошные кривые – режимы А и В, пунктир – режим С; слева направо $T_+ = 1100, 1300, 1500, 1700, 1900, 2100$ К. Затененная область слева от точечной линии указывает область равновесного сажеобразования.

Последний нагревается до температуры горения от горячего твердого вещества, которое опускается из зоны горения. Синтез-газ, вытекающий из зоны горения, отдает всё своё физическое тепло твердому материалу.

В режиме С температура горения уменьшается с увеличением расхода гранулированного твердого вещества. Заметим, что в этом режиме предположение о равновесном составе синтез-газа, самосогласованном с температурой сгорания, не может быть полностью оправдано. В отличие от режимов А и В, где сингаз имеет длительное время пребывания в протяженной зоне над горячим твердым материалом, в режиме С к реакционной зоне примыкает зона охлаждения газа, где состав газа замораживается.

Мы не рассматриваем режим С подробно. Он не выглядит практичным для поставленной задачи конверсии топлива в синтез-газ посредством парциального окисления. Не имеет смысла обеспечивать чрезмерный расход твердого вещества, чтобы получить нестабильный режим с более низкой эффективностью. Поэтому мы выполняем расчеты для режима С так, как будто равновесный состав синтез-газа в нём достигается, главным образом для определения параметрической границы между режимами В и С.

Как и выше, решение задачи определения параметрических границ области перспективных для конверсии топлива в сингаз ищем, решая обратную задачу – строя изотермы в пространстве управляющих параметров. На рис. 8 представлен результат расчёта изотерм в плоскости p – x в двух сечениях $w_0 = \text{const}$. Для твёрдого материала приняты теплофизические характеристики окиси алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что предложенный подход к окислительно-паровой конверсии углеводородов обеспечивает высокую энергетическую эффективность и возможность надёжного управления процессом. Реализация некаталитического процесса позволяет уйти от проблем, связанных с отравлением катализатора и его закоксовыванием. Особо отметим, что, хотя приведённое выше исследование проведено исключительно на примере метана, предложенный подход позволяет конвертировать в сингаз самое разнообразное углеводородное сырьё, в т.ч. попутные нефтяные газы, жидкие углеводороды вплоть до угольной пыли. Приведённые термодинамические оценки, безусловно, потребуют уточнений с точки зрения пределов применимости, нахождения временных параметров переходных режимов, кинетических ограничений практической реализации. Потребуется и серьёзная работа по аппаратному оформлению принципиально описанных выше процессов. Вместе с тем, предварительные результаты детального численного моделирования, проведённые для режимов паровоздушной конверсии метана вблизи параметрических границ, предсказанных в настоящем рассмотрении, показали, что в реакторе с обращаемым потоком для перемешанных газов достижимы температуры выше, чем для заранее перемешанных газов [17]. Первые обнадеживающие результаты получены в экспериментах по газификации угольной пыли, подаваемой в подвижный слой твёрдого сыпучего гранулированного материала [18, 19].

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации 01201361842.

Работа была частично поддержана Президиумом Российской Академии наук в рамках программы фундаментальных исследований № 33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Babkin, I. Wierzba, G. Karim, The phenomenon of energy concentration in combustion waves and its applications, *Chem. Eng. J.* 91 (2–3) (2003) 279–285, [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00164-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00164-X)
2. Киселев О.В., Матрос Ю.Ш., Чумакова Н.А. Явление распространения теплового фронта в слое катализатора, сс. 145–202. в книге: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Матрос Ю. Ш., ред. Наука. Новосибирск (1988), сс. 286, ISBN — 5-02-028726-1
3. Киселев О. В., Матрос Ю. Ш., Бунимович Г. А., Носков А. С., Загоруйко А. Н., Иванов А.Г. Осуществление каталитических процессов в режиме формирования и распространения теплового фронта в неподвижном слое катализатора. сс. 203–232 в книге: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах Матрос Ю. Ш., ред. Наука. Новосибирск (1988), сс. 286, ISBN — 5-02-028726-1
4. M. A. Mujeebu, Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review, *Applied Energy* 173 (2016), 210–224, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
5. K. Dobrego, N. Gnezdilov, S. Lee, H. Choi, Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor. Water admixing optimization, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (20) (2008) 5535–5544, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.111>.
6. R. Araya, K. Araus, K. Utria, M. Toledo, Optimization of hydrogen production by filtration combustion of natural gas by water addition. *Int. J. Hydrogen Energy* (2014);39:7338–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.113>.
7. S. Kostenko, A. Ivanova, A. Karnaukh, E. Polianczyk, Simulation of the methane conversion by partial oxidation in a porous medium reactor, *Chem. Eng. J.* 238 (2014) 100–110, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.012>.
8. Костенко С.С., Полианчик Е.В, Иванова А.Н., Карнаух А.А., Манелис Г.Б, Моделирование конверсии метана посредством парциального окисления в режиме сверхadiaбатического фильтрационного горения, *Хим. Физ.* (2006) т. 25. С. 53–63. S.
9. А. П. Алдушин. Теплопроводностный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // *Физика горения и взрыва*, 1990, Т. 26, №2, С. 60–68.
10. Дорофеенко С.О. и др. Патент РФ №2574464 (2016).
11. S. Dorofeenko, E. Polianczyk, Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 183–189; <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>.
12. Глазов С.В., Полианчик Е.В. Фильтрационное горение углерода в присутствии эндотермических окислителей. *Физика горения и взрыва*, 2015, т. 51, № 5, с. 34–43. (Glazov, S. V.; Polianczyk, E. V. Filtration combustion of carbon in the presence of endothermic oxidizers. *COMBUSTION EXPLOSION AND SHOCK WAVES*, v. 51, 2015, pp. 540–548). DOI: 10.1134/S0010508215050044. IF 0.604.
13. Полианчик Е.В., Глазов С.В. Модель горения углерода в фильтрационном режиме в приближении термодинамически равновесного состава продуктов. *Физика горения и взрыва*, 2014, т. 50, № 3, с. 9–20. (Polianczyk, E. V.; Glazov, S. V., Model for filtration combustion of carbon: approximation of a thermodynamically equilibrium

composition of combustion products, COMBUSTION EXPLOSION AND SHOCK WAVES, v. 50, 2014, pp. 251-261). DOI: 10.1134/S0010508214030022. IF 0.604.

14. G. P. Smith, et al., GRI-Mech 3.0 (2018). URL http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

15. P. Linstrom, W. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2018. doi:10.18434/T4D303.

16. V. P. Glushko, V. A. Medvedev, Thermal constants of substances, New York: Hemisphere Publishing Company, 1990.

17. Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V., Conversion of methane to synthesis gas in a non-premixed-flow porous bed reactor: A kinetic modeling, // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume: 122 Pages: 473-486 (2017)

18. Salgansky E. A., Zaichenlzo A. Yu., Podlesniy D. N., Salganskaya M. V., Toledo M. Coal dust gasification in the filtration combustion mode with syngas production. // INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, Volume: 42 Issue: 16 Pages: 11017-11022 (2017)

19. Salgansky E. A., Zaichenko A. Yu., Podlesniy D. N., Salganskaya M. V., Tsvetkov M. V. Gasification of powdered coal in filtration regime with a fuel continuous injection. // FUEL, Volume: 210 Pages: 491-496 (2017)

ГЛАВА 5.

ОБРАЗОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ПРИ СОПРЯЖЕННОМ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н.М. Погосян¹, М.Дж. Погосян¹, О.В. Шаповалова², Л.Н. Стрекова²,
Л.А. Тавадян¹, В.С. Арутюнов^{2*}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук
Республики Армения, Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2, Республика Армения
tavadyan@ichph.sci.am

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
*E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

DOI: 10.31857/S9785907036383000005

ВВЕДЕНИЕ

Легкие олефины являются базовыми продуктами нефтехимии. Их суммарное мировое производство уже достигло 250 млн т в год. Постоянный рост потребности в легких олефинах определяется быстрым увеличением потребления полиэтилена, полипропилена и других полимеров и расширением сферы их технологического применения. В связи с прогнозами устойчивого роста потребления легких олефинов необходимы надежные источники дешевого и доступного сырья для их получения и эффективные технологии их производства.

Основным промышленным методом получения олефинов в настоящее время является пиролиз жидкого углеводородного сырья (нафты). В производстве этилена его доля составляет около 50%, но в США и на Ближнем Востоке быстро растет доля процессов на основе пиролиза этана, выделяемого из природного газа. И по прогнозам основной прирост производства этилена в ближайшие годы будет происходить за счет этого дешевого и доступного сырья, особенно сланцевого газа с высоким содержанием этана.

Однако если выход этилена при пиролизе этана достигает 50%, а с учетом рецикла доходит до 80%, то выход пропилена при пиролизе этана всего 1-2%. Да и при пиролизе более тяжелых углеводородов, например нафты, преобладающим продуктом является этилен, выход которого в два раза выше, чем пропилен. Поэтому проблема удовлетворения быстрорастущего спроса на пропилен становится все более острой, и даже прогнозируется возникновение в ближайшие годы заметного разрыва между спросом на пропилен и его реальным производством.

Для удовлетворения быстро растущего спроса на такие крупнотоннажные продукты, как низшие олефины (этилен и пропилен), ацетилен и ряда других, образующихся в процессах окисления и пиролиза, протекающих с поглощением большого количества тепла, необходимы новые более эффективные технологии. Эти технологии должны опираться в первую очередь на огромные ресурсы газового сырья традиционных и нетрадиционных источников и эффективно использовать тепло, подводимое для пироли-

за, что проще всего позволяет обеспечить реализация различных вариантов технологического горения углеводородных газов.

Производство ацетилена – один из наиболее известных и успешных примеров использования технологического горения (газофазного парциального окисления) в химической переработке природного газа [1]. Процесс, разработанный компанией BASF еще в 1950-х годах, является одной из основных промышленных технологий получения ацетилена, хотя его совершенствование продолжается и в настоящее время. Например, в [2] на основе моделирования газодинамики и кинетики этого процесса было показано, что выход ацетилена может быть значительно повышен за счет разделения стадий нагрева газа глубоким окислением (сжиганием) его части, и последующего пиролиза остальной части метана [3] с образованием ацетилена.

Идея использовать для получения олефинов радикально-цепные процессы, протекающие при горении и окислении углеводородов в пламенах, высказывалась уже давно [4]. Сложные радикально-цепные процессы, особенно протекающие при сопряженном окислении различных предельных и непредельных легких углеводородов, открывают интересные и пока еще малоизученные возможности для реализации подобных процессов [5]. В данной работе рассмотрены некоторые возможности получения из газового сырья легких олефинов, этилена и пропилена, или повышения их выхода, основанные на сопряженных процессах парциального окисления или непосредственном использовании пламени как среды для активации химического процесса. Были рассмотрены следующие процессы: 1. окислительный пиролиз пропана; 2. сопряженное окисление пропана и этилена; 3. получение пропилена при сопряженном окислении этилена и метана; 4. взаимодействие богатого метанового пламени с метаном (рис. 1). В последнем случае показана принципиальная возможность получения этилена и пропилена при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Это открывает потенциальную возможность некаталитического получения этилена и более тяжелых олефинов непосредственно из основного компонента природных газов - метана.

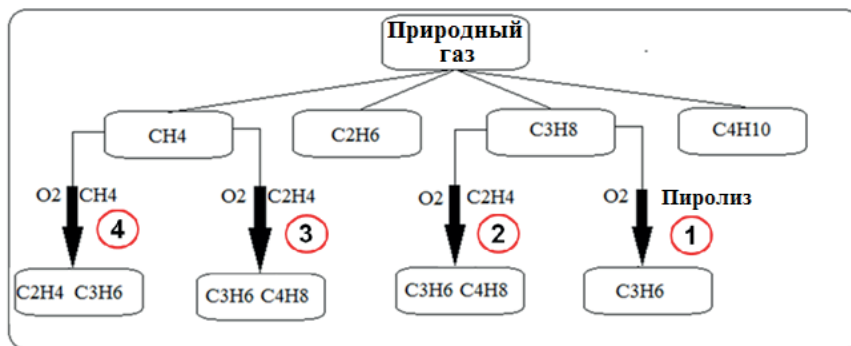


Рис. 1. Различные возможности получения или повышения выхода этилена и пропилена в процессах на базе легкого углеводородного сырья: 1. окислительный пиролиз пропана; 2. сопряженное окисление пропана и этилена; 3. получение пропилена при сопряженном окислении этилена и метана; 4. взаимодействие богатого метанового пламени с метаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований использовали две экспериментальные методики: метод двухсекционного проточного реактора, разработанный в ИХФ НАН РА [6], и методику на основе взаимодействия углеводородов с продуктами богатого плоского пламени, разработанную в ИХФ РАН. В обоих случаях применяли хроматографический метод анализа продуктов.

В основе метода двухсекционного реактора [6] лежит идея физического разделения различных стадий химического процесса. Это позволяет независимо оптимизировать условия каждой из стадий. В первой секции происходят процессы предварительной химической подготовки реакционной смеси, позволяющие значительно сократить период индукции и температуру процесса во второй секции. Метод успешно применялся в ИХФ НАН РА для изучения ряда сложных процессов окислительной конверсии углеводородов. Реактор представляет собой два цилиндрических объема из кварца или нержавеющей стали, отделенные друг от друга перегородкой - пакетом кварцевых трубок с внутренним диаметром 0,3 см и длиной 4 см. В каждой секции хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в тонкостенные кварцевые чехлы, определяли температуру наружной поверхности и температуру газа на оси реактора. Давление во всех экспериментах поддерживалось равным атмосферному давлению в г. Ереване (650 - 660 торр). Более подробное описание данной методики и экспериментальной установки приведено в [5, 7].

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ ПРОПАНА

Как уже было отмечено выше, основным источником пропилена и более тяжелых олефинов является в настоящее время пиролиз жидкого углеводородного сырья (нафты). Хотя количество пропилена, получаемого при пиролизе, сильно зависит от вида сырья, его выход во всех случаях не превышает 14-16 масс. %, а преобладающим продуктом является более стабильный в этих условиях этилен. Поэтому проблема повышения выхода пропилена крайне актуальна. Сейчас активно разрабатываются такие методы целевого получения пропилена, как каталитический пиролиз, глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, метатезис и ряд других [8]. Но на их долю в 2011 г. приходилось лишь около 13% мирового производства пропилена. И только к 2016 г. прогнозировалось достижение доли целевых процессов в 20%.

Переход к окислительному пиролизу пропана, т.е. по сути, к его парциальному окислению, представляется логичным подходом к повышению выхода пропилена. Газофазный окислительный пиролиз легких алканов активно исследовали в последние годы [9-11]. Имеющиеся данные однозначно указывают на возможность повышения выхода пропилена за счет введения в эту систему кислорода. Поэтому в двухсекционном реакторе из нержавеющей стали марки 12Х17 с диаметром обеих секций 1,4 см и длиной секций 22 и 20 см были проведены эксперименты по изучению влияния температуры [12] и концентрации молекулярного кислорода [13] на окислительный пиролиз пропана. Время пребывания смеси во второй секции реактора во всех экспериментах составляло 2 с.

Температура в первой секции реактора во всех опытах поддерживалась равной 280°C, а во второй секции варьировалась в диапазоне 530-820°C. Эксперименты проводили с пропан-кислородными смесями разного состава, включая и бескислородный пиролиз пропана. Образование кислородсодержащих продуктов (метанола, ацетальдегида, оксида этилена) во всех экспериментах было пренебрежимо мало по сравнению с этиленом и пропиленом.

Повышение температуры приводит к быстрому увеличению конверсии пропана. Суммарный выход этилена и пропилена слабо зависел от температуры, но с ее ростом монотонно повышался выход этилена. А выход пропилена проходил через максимум при температурах около 650°C и затем резко падал (рис. 2), что приводило к некоторому снижению и суммарного выхода олефинов.

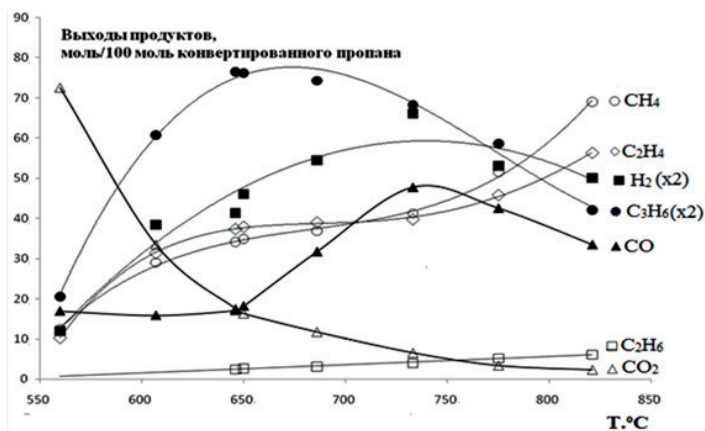


Рис. 2. Зависимость мольного выхода (моль/100 моль конвертированного пропана) метана, этана, этилена, пропилена (x2), водорода (x2), монооксида углерода и диоксида углерода от температуры реактора. P = 650 торр, C₃H₈:O₂ = 4:1, τ = 2 с.

Увеличение отношения C₃H₈ : O₂ несколько повышало выход пропилена, снижая при этом выход этилена. Быстрое увеличение с ростом температуры вклада газофазных процессов приводило к снижению выхода CO₂, который образуется преимущественно в гетерогенных процессах на поверхности реактора [10, 14]. Постоянное повышение с температурой выхода метана и снижение выхода CO при температурах выше 750°C указывает на увеличение вклада в конверсию пропана реакций термического крекинга.

Введение кислорода, повышая скорость процесса, в то же время увеличивает расход пропана на образование оксидов углерода. Но для всех исследованных составов реагентов с увеличением температуры происходит быстрое увеличение отношения $\frac{[C_2H_4] + [C_3H_6]}{[CO] + [CO_2]}$. Причем, чем меньше концентрация кислорода в исходной смеси, тем сильнее рост этого отношения с повышением температуры. Наиболее резкое увеличение этого отношения наблюдалось для смеси C₃H₈:O₂ = 10:1.

Принципиальное значение при конверсии пропана в олефины имеет отношение концентрации пропилена и этилена в продуктах реакции. На рис. 3 представлена зависимость этого соотношения от температуры, полученная

для разных исходных составов реагирующей смеси. Для всех составов отношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ проходит через максимум, который для кислородсодержащих смесей достигается при 620-660°C, а при термическом пиролизе пропана – при 720-750°C. При этом при окислительном пиролизе соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ заметно выше и даже превышает значение 1, что является следствием увеличения скорости окислительного дегидрирования пропана по сравнению со скоростью его термического крекинга с разрывом С-С связи. Важно и то, что максимальный выход олефинов достигается при значительно более низких температурах.

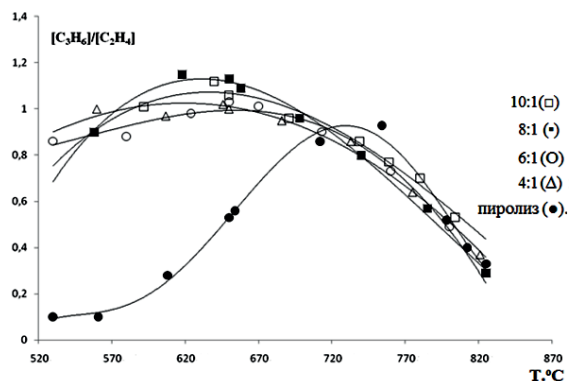
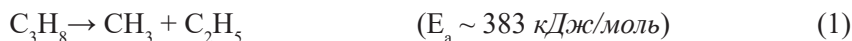


Рис. 3. Зависимость отношения выхода пропилена и этилена от температуры реактора для смесей $C_3H_8:O_2 = 10:1$ (□), $8:1$ (•), $6:1$ (○), $4:1$ (Δ) и пиролиза пропана (●). $P = 650$ торр, $\tau = 2$ с.

При температуре выше 750°C температурная зависимость отношения $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ для всех концентраций кислорода, включая пиролиз при отсутствии кислорода, практически одинакова, что свидетельствует о преобладании при этих температурах чисто термического пиролиза. Максимального значения соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ достигает при концентрации кислорода ~11%, соответствующей смеси $C_3H_8:O_2 = 8:1$.

Таким образом, в диапазоне температур 530-690°C присутствие молекулярного кислорода в реакционной смеси резко увеличивает относительный выход пропилена по сравнению с выходом этилена. Ниже представлена схема основных протекающих при этом процессов. Увеличение относительного выхода пропилена, скорее всего, является следствием увеличения скорости образования пропильного радикала по реакции (5) и увеличения вклада в конверсию пропильного радикала реакции его окислительного дегидрирования (6) по сравнению с реакциями его термического крекинга с разрывом С-С (4) и С-Н (3) связей.





Увеличение при 530-690°C скорости процесса в присутствии кислорода связано с более лёгким протеканием реакции зарождения цепей (5) по сравнению термическим пиролизом по реакциям (1) и (2).

Так как при оксипиролизе с повышением концентрации кислорода из-за образования оксидов углерода селективность образования олефинов неизбежно снижается, очень важен выбор оптимальной концентрации кислорода. На рис. 4. представлена зависимость мольных отношений продуктов окислительной конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси. Хотя увеличение концентрации кислорода в исходной смеси повышает конверсию пропана, при этом монотонно растет выход оксидов углерода, т.е. снижается селективность образования олефинов. Максимальное значение соотношение $(\text{C}_3\text{H}_6)/(\text{C}_2\text{H}_4)$ достигает при начальной концентрации кислорода примерно 11% об., которую можно рассматривать как оптимальную.

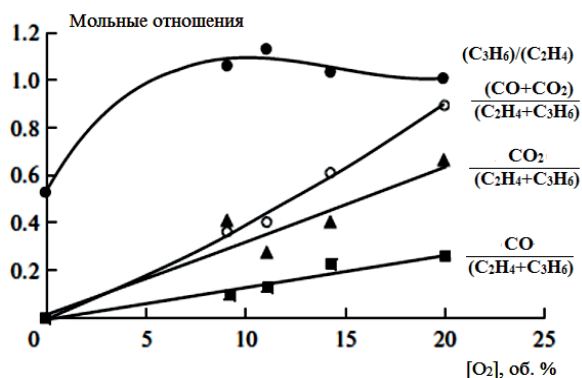


Рис. 4. Зависимость мольных отношений продуктов окислительной конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси. 1 - $(\text{C}_3\text{H}_6)/(\text{C}_2\text{H}_4)$, 2 - $(\text{CO}+\text{CO}_2)/(\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6)$, 3 - $(\text{CO}_2)/(\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6)$, 4 - $(\text{CO})/(\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6)$. $P = 650$ торр, $T = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ с.

Таким образом, переход к окислительному пиролизу пропана позволяет не только повысить его конверсию и снизить температуру процесса, но и заметно, почти на 30%, до значения 1,2, повысить отношение выхода пропилена к этилену, которое достигает максимума при $T \sim 620-660^\circ\text{C}$ и концентрации кислорода $\sim 11\%$ об. Дальнейшее повышение температуры (жесткости) процесса приводит к более быстрому снижению выхода пропилена по сравнению с выходом этилена. Эти результаты позволяют рассматривать газофазный окислительный пиролиз пропана как перспективное направление повышения выхода пропилена из газового сырья.

Поскольку пропан — более дефицитное и дорогое сырье, чем метан, осуществлять нагрев реагентов за счет глубокого окисления части исходного сырья, как это предлагается при производстве ацетиленов из метана [2], вряд ли целесообразно. Но, возможно, окажется целесообразным нагревать

реакционную смесь за счет отдельного сжигания более дешевого метана с последующим вбросом горячих (и химически активных) продуктов горения непосредственно в реакционную пропан-кислородную смесь, особенно учитывая значительно более низкие температуры окислительного пиролиза.

СОПРЯЖЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА И ЭТИЛЕНА

Как уже отмечалось, в качестве перспективного, хотя и малоизученного направления повышения выхода не только олефинов, но и ряда других продуктов, например их оксидов, может рассматриваться сопряженное парциальное окисление различных предельных и непредельных углеводородов. Нами были рассмотрены две такие возможности: сопряженное окисление пропана с таким относительно доступным и дешевым продуктом как этилен, и сопряженное окисление метана и этилена. Одна из причин, почему сопряженное окисление легких углеводородов остается малоисследованным в том, что до сих пор практически нет надежных кинетических моделей окисления C_1 - C_4 углеводородов, которые позволяли бы анализировать и прогнозировать такие процессы [15]. Поэтому основным источником информации остаются достаточно трудоемкие экспериментальные исследования.

Сопряженное окисление пропана и этилена исследовали в проточных условиях при давлении $P=660$ торр в двухсекционном кварцевом реакторе диаметром 4,5 см и с длиной секций 16 см и 17 см [16]. Время пребывания смеси во второй секции реактора составляло 4,5 секунд. Температура в первой секции реактора поддерживалась постоянной и равной 250°C , а во второй варьировалась в пределах 485 - 780°C . Работали с двумя наборами реагентов. В первой группе экспериментов изучали окисление пропана в присутствии азота (смеси состава $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$ и $4,5:8:1$), а во второй группе экспериментов изучали окисление пропана при замещении азота таким же количеством этилена (смеси состава $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$ и $4,5:8:1$).

С повышением температуры закономерно увеличивается конверсия как пропана, так и этилена. Присутствие этилена несколько снижает конверсию пропана, но более существенно влияет на соотношение углеродсодержащих продуктов его окисления: при его добавлении в исходную смесь увеличивается концентрация пропилена, бутана, бутенов и оксида этилена. Следует отметить, что, как в присутствии, так и при отсутствии этилена в исходной смеси, концентрации таких кислородсодержащих продуктов, как метиловый спирт, уксусный альдегид, формальдегид были пренебрежимо малы.

Поскольку этилен при окислении пропана в его присутствии является как исходным реагентом, так и одним из продуктов реакции, было интересно найти такие условия, при которых в ходе процесса расход этилена на образование продуктов окисления компенсировался бы его образованием при конверсии пропана. В этом случае при циклической организации процесса с промежуточным выделением продуктов (за исключением этилена) не было бы необходимости дополнительно вводить этилен в исходную смесь, а его постоянное воспроизводство обеспечивалось бы за счёт окисления более дешёвого пропана.

Экспериментально было установлено, что вышеуказанное условие обеспечивается при окислении смеси с мольным отношением реагентов $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$. При окислении такой смеси в выбранных условиях кон-

центрация этилена до и после реакции практически одинакова.

Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси состава $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$ представлена на рис. 5.

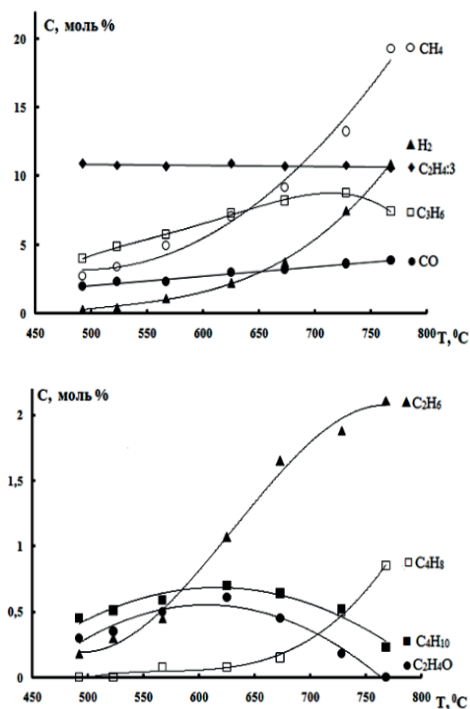


Рис. 5. Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси состава $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$. $P = 660$ Торр, $\tau = 4,5$ с.

Сравнительная температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при окислении смесей состава $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$ и $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$ представлена на рис. 6.

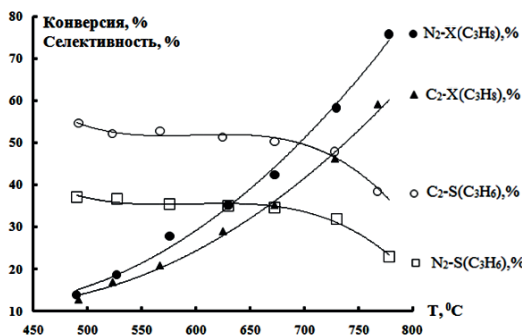


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии пропана $X_{(C_3H_8)}$ и селективности образования пропилена $S_{(C_3H_6)}$ при окислении смесей состава $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$ и $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$. $P = 660$ Торр, $\tau = 4,5$ с.

Хотя присутствие этилена немного снижает конверсию пропана, селективность образования пропилена при этом заметно возрастает (рис. 6). Закономерности накопления продуктов в присутствии и отсутствии этилена в смеси практически одинаковы, но заметно, что почти в два раза повышается концентрация таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена. Наиболее важный и интересный результат заключается в том, что при определенных условиях концентрация этилена до и после реакции может быть практически одинаковой. То есть фактически в процессе окисления расходуется только более доступный и дешёвый пропан. Но при этом за счет присутствия этилена, который в данном случае формально можно рассматривать как катализатор, достигается более высокая концентрация пропилена и таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена.

При температурах до 670°C селективность образования пропилена изменяется незначительно (рис. 6). Но дальнейшее повышение температуры наряду с увеличением конверсии пропана приводит к снижению селективности образования пропилена в обеих смесях, что, по всей вероятности, объясняется как увеличением с повышением температуры доли пропана, превращающегося в побочных реакциях, так и увеличением скорости конверсии самого пропилена.

Таким образом, окислительный пиролиз пропана в присутствии практически не расходуемого в этой реакции этилена можно рассматривать, как перспективное направление повышения селективности образования пропилена при окислительном пиролизе пропана. Кроме того, при совместном получении пропилена и этилена (а это имеет место в большинстве современных процессов), частичная рециркуляция этилена может позволить корректировать соотношение получаемых олефинов и повысить относительный выход пропилена.

СОПРЯЖЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА И ЭТИЛЕНА КАК ИСТОЧНИК ПРОПИЛЕНА

Еще одним интересным направлением в получении пропилена из дешевого и доступного углеводородного сырья может стать сопряженное парциальное окисление метана с этиленом. Принципиальная возможность повышения выхода пропилена при окислении этилена с добавками в реагирующую смесь метана была показана в свое время в серии работ ИХФ НАН РА [17-19]. Проведенные недавно исследования совместного газофазного окисления метана и этилена в двухсекционном кварцевом реакторе позволили изучить процесс более подробно и оптимизировать его условия [20, 21]. Конструкция реактора и основные условия проведения экспериментов были аналогичны тем, которые описаны в предыдущем разделе. Проводили сравнение парциального окисления этилена в присутствии азота и при его замещении метаном (рис. 7).

При качественно одинаковом составе продуктов окисления обеих смесей их количественный состав существенно отличался. В продуктах окисления этилена в присутствии азота преобладал монооксид углерода, а парциальное давление остальных продуктов, таких, как метан, пропилен, этан и углеродный альдегид, было значительно ниже.

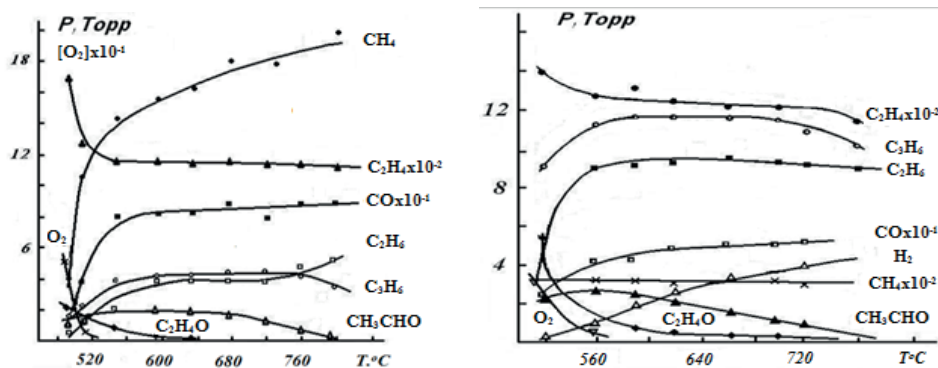


Рис. 7. Температурная зависимость остаточного парциального давления реагентов и парциального давления продуктов окисления газовых смесей состава а) N_2 : C_2H_4 : $O_2 = 4:2:1$ и б) CH_4 : C_2H_4 : $O_2 = 4:2:1$ ($[O_2] \times 10^{-1}$).

Конверсия кислорода росла с повышением температуры, и при заданном времени реакции при 530°C достигала практически 100%. Повышение температуры выше 530°C не оказывало заметного влияния на конверсию этилена, а также на парциальное давление образующихся продуктов - пропилена, этана и монооксида углерода. Это, скорее всего, обусловлено низкой скоростью конверсии этих соединений в отсутствие уже выработанного кислорода. Однако парциальное давление метана при повышении температуры монотонно росло, вероятно, вследствие пиролиза этилена и промежуточных соединений. Парциальное давление ацетальдегида и оксида этилена с увеличением температуры, напротив, снижалось вследствие их сравнительно высокой реакционной способности.

При замене азота на метан при температурах вблизи 530°C остаточная концентрация реагентов несколько выше (рис. 7б), из чего можно сделать вывод, что замена азота метаном в этилен-кислородной смеси приводит к некоторому торможению окисления. Такое ингибирующее действие метана на окисление более тяжелых углеводородов при температурах ниже 600°C отмечалось и в других работах [22, 23]. Однако присутствие метана заметно повышает парциальное давление всех продуктов окисления этилена, кроме CO. Парциальное давление CO в смеси с метаном (рис. 7б) приблизительно в 1,5 раза ниже, чем в смеси с азотом (рис. 7а). Концентрация пропилена в исследованном температурном диапазоне растет с повышением температуры, в то время как концентрация оксида этилена быстро падает. Таким образом, подбирая условия, можно оптимизировать выход того или иного продукта.

По-видимому, основная роль метана в этом процессе состоит в том, что он является дополнительным источником метильных радикалов, приводящих к увеличению парциального давления большинства продуктов реакции. Образование пропилена происходит, скорее всего, по реакции (7) при присоединении метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала, из которого затем по приведенным выше реакциям (3) и (6) образуется пропилен.



Согласно изложенному выше предположению, роль метана при окислении метан-этиленовых смесей сводится, главным образом, к дополнительной генерации свободных радикалов CH_3^\bullet , дальнейшие реакции которых приводят к образованию пропильных радикалов $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ и далее пропилена, т.е. получению олефина с большим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. Это выгодно отличает данный процесс от таких традиционных процессов, как дегидрирование и крекинг предельных углеводородов, в которых получают олефины с числом атомов углерода, равным или меньшим, чем в исходном углеводороде. В целом же механизм окисления этилена в присутствии метана, по-видимому, не сильно отличается от механизма окисления этилена, о чем свидетельствует одинаковый набор продуктов в присутствии и при отсутствии метана.

Возможность частичного превращения этилена с помощью таких дешевых сореагентов, как метан и кислород, в более востребованный и дефицитный пропилен позволяет корректировать соотношение этих базовых крупнотоннажных продуктов при их совместном производстве. Особенно интересным и востребованным этот процесс может стать том случае, если будет создана промышленная технология окислительной конденсации метана в этилен [24], поскольку появится возможность конвертировать часть полученного из метана этилена в пропилен с использованием того же метана.

АКТИВАЦИЯ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРОДУКТАМИ БОГАТОГО ПЛАМЕНИ МЕТАНА

Наиболее фундаментальная и привлекательная цель газохимии - разработка таких процессов, которые позволили бы получать все основные газо- и нефтехимические продукты непосредственно из наиболее доступного, дешевого и обильного углеводорода – метана. Одним из таких процессов может стать окислительная конденсация метана в этан и этилен [24-26], где метан является источником метильных радикалов, получаемых при его каталитической активации. К сожалению, в настоящее время процесс так и не реализован на промышленном уровне. В то же время хорошо известно, что интенсивным источником метильных радикалов является метановое пламя [4], особенно если горение протекает в условиях недостатка кислорода (богатые пламена).

В настоящее время разработаны методы получения богатых пламен метана, стабилизированных поверхностью проницаемой матрицы [27-29], которые могут рассматриваться в качестве эффективного источника метильных радикалов, в том числе для димеризации метана в этилен и конверсии этилена в пропилен. Для исследования возможности создания на основе технологического горения такого типа процессов была разработана методика, использующая известное свойство богатых пламен углеводородов инициировать быстрые химические превращения стабильных молекул [30].

В качестве источника метильных радикалов использовали богатое плоское пламя метана, ввод различных углеводородов в которое может приводить к образованию этилена, пропилена и других ценных продуктов. Такую организацию процесса можно рассматривать в качестве реального прототипа промышленной технологии получения олефинов, основанной на взаимодействии предельных и непредельных углеводородов с метильными радикалами.

Исследования проводили на лабораторной установке с матричной горелкой плоского пламени, схема и общий вид которой представлены на рис. 8.

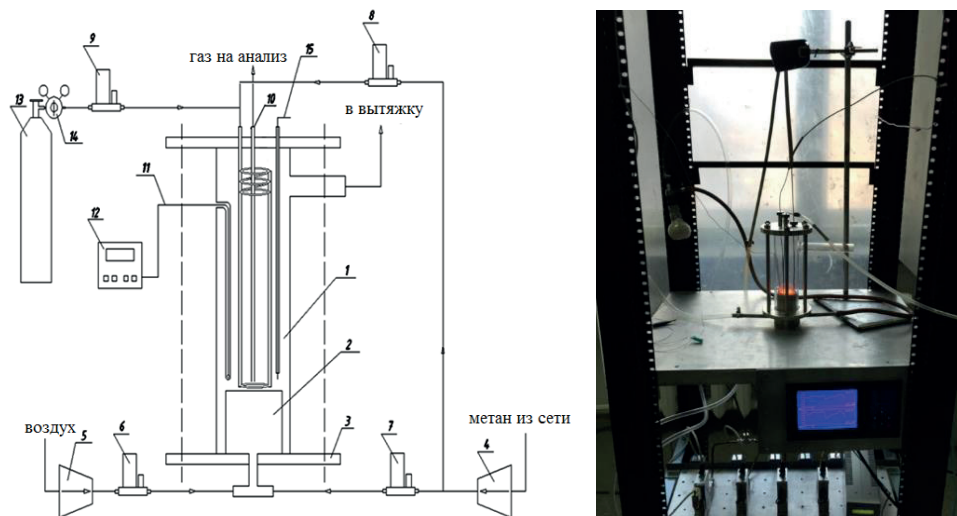


Рис. 8. Схема и общий вид лабораторной установки для изучения конверсии углеводородных газов в богатом пламени плоской матричной горелки. 1- кварцевый реактор; 2 – пенометаллическая матрица для поверхностного горения метана; 3 – металлический фланец; 4 – метановый компрессор; 5 –воздушный компрессор; 6, 7, 8, 9 – регуляторы расхода газов; 10 – перемещаемый кварцевый капилляр для отбора газа на хроматографический анализ; 11 – термопара; 12 – измеритель температуры; 13 – баллон с метаном; 14 – редуктор; 15 – устройство электроподжига.

Реактор представляет собой кварцевый цилиндр (1), закрытый металлическими фланцами (3), стягиваемыми шпильками. Внутри реактора расположены матричная горелка плоского пламени (2) с системой подачи метана и воздуха, изготовленное из кварца устройство для подачи исследуемых газов, устройство поджига (15), подвижная термопара (11) и кварцевый пробоотборник (10). В работе использовали сетевой метан.

Изменяя соотношение метан/кислород на входе в горелку, можно регулировать количество выделяемого тепла и температуру газа в реакторе. Изменением расхода газов можно варьировать тепловыделение на поверхности матрицы и время пребывания газовой смеси в объеме реактора. Конвертируемый газ (в наших экспериментах – метан) подается в реактор через кварцевый ввод специальной конструкции. Верхняя часть кварцевого ввода выполнена в виде спирали, что позволяет подогреть подаваемый газ

отходящим горячим потоком реагентов и, таким образом, снизить эффект охлаждения поверхности матрицы подаваемым газом. От спирали газовый поток подается по двум параллельным кварцевым трубкам к нижнему кварцевому кольцу, в котором по окружности, с интервалом в примерно 1 см, выполнены отверстия диаметром $\sim 0,5$ мм, направленные под углом 45° к поверхности матрицы. Отбор продуктов для хроматографического анализа осуществляется перемещаемым кварцевым капилляром, расположенным на оси реактора.

В работе использовали горелочное устройство с проницаемой для газовой смеси плоской матрицей. Поверхность матрицы стабилизирует фронт пламени над ней, а благодаря интенсивному конвективному и радиационному теплообмену фронта пламени и поверхности матрицы, она разогревается примерно до $600-800^\circ\text{C}$. Проходящая сквозь нее газоздушная смесь разогревается примерно до этой же температуры, что приводит к значительному расширению пределов горения, позволяя организовать устойчивое горение богатых газовых смесей с высокой концентрацией радикалов. Для изготовления матрицы был испытан ряд материалов, в основном пенометаллов. Наилучшие результаты были получены при использовании пенонихрома.

В ходе экспериментов температура на поверхности матричной горелки поддерживалась в интервале от 792 до 807°C . При этом температура газового потока над матрицей была в диапазоне от 596 до 610°C . Это снижение температуры связано в основном с подачей сверху на матрицу дополнительного газового потока, температура которого, несмотря на его предварительный подогрев продуктами пламени, заметно ниже температуры матрицы. Давление во всех экспериментах было атмосферным. В горелочное устройство подавали потоки метана и воздуха с расходом 12 и 76 мл/с, соответственно. Расход дополнительного потока метана, подаваемого в продукты горения над плоской матрицей, варьировали в диапазоне от $0,36$ до $2,52$ мл/с.

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии при постоянном расходе метана и воздуха через матричную горелку и, соответственно, постоянной температуре поверхности матрицы, в поток продуктов горения подавали дополнительный поток метана в количестве от 3% до 21% относительно потока метана, подаваемого в горелку. Во второй серии для сравнения вместо дополнительного потока метана подавали такой же поток азота. В качестве основного параметра определяли селективность образования продуктов по углероду, которую рассчитывали как отношение содержания углерода в данном продукте ко всему подаваемому углероду, т.е. сумме углерода в метане, поступающем в горелочное устройство и дополнительно на поверхность матрицы.

По мере увеличения дополнительного потока метана на матрицу селективность образования этилена в продуктах реакции увеличивалась почти в три раза. Также быстро росла селективность образования пропилена, который без дополнительного введения метана в продуктах горения не наблюдался. Селективность образования этана и пропана, который также не наблюдался в отсутствие подачи метана над матрицей, увеличивалась симбатно (рис. 9). Кроме того, в продуктах реакции появляются следы бутилена.

С увеличением количества метана, подаваемого над матрицей, его полная конверсия (с учетом подаваемого в горелочное устройство) снижалась, но конверсия кислорода при этом всегда оставалась полной.

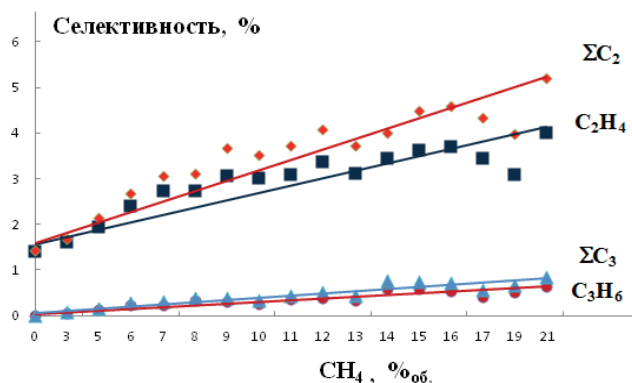


Рис. 9. Зависимость селективности образования C₂H₄, C₃H₆, а также суммы C₂ и C₃ углеводородов от количества вводимого над матрицей метана (в процентах от потока метана, подаваемого в горелку).

По нашему мнению, значительное повышение селективности образования этилена, а также образование пропилена и других продуктов при введении дополнительного метана над поверхностью матрицы, происходит в результате взаимодействия образующихся в пламени метильных радикалов CH₃· с добавляемым метаном и последующих реакций. Чтобы убедиться, что образование наблюдаемых продуктов связано именно с дополнительным потоком метана над матрицей, была проведена серия экспериментов, в которой при сохранении остальных параметров процесса добавляемый метан был заменен азотом. Количество подаваемого азота, как и метана в предыдущей серии экспериментов, увеличивали от 3% до 21% от основного потока метана, подаваемого в горелочное устройство. Эти эксперименты показали, что введение азота в пламя не приводит к изменению селективности образования продуктов горения.

Таким образом, проведенные эксперименты показали принципиальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Можно рассчитывать, что при введении в это же пламя этилена и более сложных углеводородов будет наблюдаться образование более высокой концентрации пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов. Это открывает потенциальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов в некаталитическом газофазном процессе непосредственно из основного компонента природных газов - метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные возможности использования парциального окисления (горения) легких предельных и непредельных углеводородов для

получения этилена и пропилена и перспективы получения пропилена в сопряженных процессах окисления легких углеводородов. Показана принципиальная возможность получения этилена и пропилена при введении метана в продукты богатого метанового пламени, что открывает потенциальную возможность некаталитического получения этилена и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Passler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008. DOI: 10.1002/14356007.a01_097.pub3
2. Zhang Q., Wang J., Wang T. Enhancing the acetylene yield from methane by decoupling oxidation and pyrolysis reactions: A comparison with the partial oxidation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**. V. 55. P. 8383–8394.
3. Арутюнов В.С., Веденеев В.И. Пиролиз метана в области температур 1000–1700 К. *Успехи химии*. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663–2684.
4. Ксандопуло Г.И.. *Химия пламени*. М.: Химия, 1980, –256 с.
5. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья. *НефтеГазХимия*. 2016. № 2. С. 38–46.
6. Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А. Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана. *Физика горения и взрыва*. 1976. Т. 12. № 5. С. 789–792.
7. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. Получение олефинов сопряженным окислением легких углеводородов. *Горение и взрыв*. 2016. Т. 9. № 1. С. 83–90.
8. Лавренев А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра. *Катализ в промышленности*, 2015. Т. 15. № 3. С.6–19.
9. Beretta, P. Forzatti, and E. Ranzi. Production of Olefins via Oxidative Dehydrogenation of Propane in Autothermal Conditions. *J. Catal.* 1999. V. 184. P. 469–478.
10. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. Газофазный оксипиролиз легких алканов. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 790–822.
11. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю. Кинетические закономерности и технологические перспективы селективного окислительного крекинга легких алканов. *Успехи химии*. 2017. Т. 86. № 1. С. 47–74.
12. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Влияние температуры на процесс окислительного крекинга пропана. *Химический журнал Армении*. 2015. Т. 68. № 1. С. 11–18.
13. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Влияние концентрации молекулярного кислорода на окислительный крекинг пропана. *Химическая физика*. 2015. Т. 34. № 4. С. 29–34.
14. Arutyunov V.S., Strekova L.N. The Interplay of Catalytic and Gas-phase Stages at Oxidative Conversion of Methane: A Review. *J. Molec. Catalysis A, Chemicals*, 2017. V.426. P.326–342.
15. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C₁–C₄ alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments. *Advances in Chemical Engineering*. Ed.: G.B.Marin. Elsevier. 2007. V. 32. P. 171–263.

16. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Совместное окисление пропана и этилена как источник пропилена. Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 612–616.
17. Погосян М. Дж., Манташян А.А. Способ получения пропилена: А.с. № 1348329, СССР. Б. И. 1986, № 40.
18. Погосян М. Дж, Алхазян К. Г., Манташян А. А. Способ совместного получения этилена и пропилена. А.с. № 1768570, СССР. Б. И. 1992, № 38.
19. Погосян М. Дж. *Окислительное превращение пропана в пропилен в присутствии метана*. Химический журнал Армении. 2006. Т. 59. № 1. С. 12.
20. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. Совместное газофазное окисление метана и этилена. Химический журнал Армении. 2009. Т. 62. № 3–4. С. 316–323.
21. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления. Химическая физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35–39.
22. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана. Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419.
23. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane. Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9–16.
24. Интернет-ресурс: http://siluria.com/Commercial_Applications/Our_Portfolio
25. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Органическая химия: Окислительные превращения метана. М.: Юрайт. 2017. –371 с.
26. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана. Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1216–1245.
27. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц. Газохимия. 2009. №4 (8). С. 28–34.
28. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., and Shapovalova O.V., Volumetric matrix burners - new way to low-scale syngas. Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53 (5). P. 1754–1759.
29. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С.М. Новые концепции развития малотоннажной газохимии. НефтеГазоХимия, 2014. № 4. С. 19–23.
30. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Активация радикальной конверсии лёгких углеводородов продуктами богатого пламени метана. Химическая физика. 2016, Т. 35. № 12, С. 30–34.

ГЛАВА 6.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕПЛА В ПРОЦЕССАХ БЕСПЛАМЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНА

Досумов К., Ергазиева Г.Е.

*Институт проблем горения, 050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, Казахстан
dossumov50@mail.ru, ergazieva_g@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000006

В обзоре представлены результаты работ, направленных на получение ценных химических соединений - водорода и этилена, а также тепла в процессах беспламенного каталитического горения. Рассмотрены катализаторы на основе благородных металлов, смешанных оксидов и перовскитов. Показано, что в качестве катализаторов для беспламенного горения метана с получением тепла можно рассматривать смешанные оксидные композиции, имеющие структуру перовскита. По сравнению с Pd и Pt катализаторами, они обладают меньшей спекаемостью и более высокой устойчивостью в эксплуатации при повышенных температурах. Для получения водородсодержащего газа наибольшее преимущество имеют катализаторы с низким содержанием благородных металлов на оксидах РЗЭ, имеющих в своем составе структурный кислород. Для синтеза этилена лучшими являются оксидные катализаторы, которые имеют на поверхности ион-радикальные центры O^- или O_2^{2-} .

ВВЕДЕНИЕ

Беспламенное каталитическое горение природного газа, состоящего в основном из метана, — перспективное направление превращения метана в углекислый газ при относительно низких температурах, активно исследуемое в последнее десятилетие. Интерес к этому процессу вызван двумя причинами: растущими потребностями в производстве энергии и ужесточением борьбы с загрязнением воздуха.

Каталитическое горение метана рассматривается как привлекательная альтернатива традиционному термическому горению при производстве энергии, позволяющая снизить уровень выбросов вредных и/или парниковых газов в атмосферу [1]. Для достижения высокой эффективности преобразования энергии и снижения выбросов загрязнителей воздуха по-прежнему остро необходимы катализаторы с хорошей активностью в отношении воспламенения и высокой термостойкостью. Их использование обеспечивает более полную конверсию природного газа, позволяет снизить температуру в зоне горения и, соответственно, снизить содержание вредных газов в продуктах реакции.

На сегодняшний день во всем мире экологические, медико-санитарные и энергетические требования безопасности способствуют быстрому росту

числа автомобилей на природном газе (АПГ). В конце 2012 года их количество достигло 16.7 миллионов. По данным Международной ассоциации газовых транспортных средств [2], к 2020 году на природном газе будут работать около 65 миллионов автомобилей. Использование природного газа в автомобильных двигателях дает значительные экологические преимущества перед бензином и дизельным топливом [3]. Однако преимущества АПГ частично нивелируются выбросами несгоревшего метана. Метан - парниковый газ, который, вносит больший вклад в глобальное потепление, чем углекислый газ [4]. Поэтому снижение выбросов непрореагировавшего метана из АПГ становится важным фактором. Однако он по-прежнему высок и не соответствует стандарту Евро-VI, который вступил в силу с 2013 года. Дальнейшее сокращение выбросов CH_4 из АПГ может быть достигнуто за счет усовершенствования каталитических систем окисления.

Метан является наиболее трудно окисляемым соединением среди легких парафинов. Его инертность обусловлена высокой прочностью и малой полярностью связи C-H и жесткостью тетраэдрической структуры, создающей стерические препятствия для активации молекулы CH_4 [5]. В связи с этим к катализаторам глубокого окисления метана предъявляются более жесткие требования к сохранению структуры активных центров, постоянства состава носителя при прогреве до 1500 К, стабильности по отношению к парам воды и воздействию каталитических ядов, например, SO_2 [6].

Реакция горения метана в воздухе при стехиометрическом соотношении реагентов описывается уравнением



Конечная температура после сжигания метановоздушной смеси по уравнению (1) составляет около 2313 К.

Каталитическое горение принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как газ окисляется на поверхности твердого катализатора без образования пламени. Каталитическое гетерогенное горение схематически можно представить как химическое взаимодействие компонентов газа с поверхностным кислородом катализатора с последующей регенерацией восстановленной поверхности кислородом воздуха [7]. В зависимости от активности катализатора, которая определяется энергией связи поверхностного кислорода с активным компонентом катализатора, процесс полного окисления углеводородных топлив может протекать при температурах 773–1173 К [8].

Высокая экзотермичность реакции определяет следующие основные требования к катализатору:

- механическая прочность, термостойкость;
- длительный ресурс работы (не менее 6000-8000 ч);
- невысокая стоимость;
- достаточно простая замена;
- наличие необходимых теплообменных свойств;
- обеспечение полноты сгорания газа при температуре не выше 1123-1223 К.

Выше этой температуры происходит термическая дезактивация катализатора и одновременно увеличивается гомогенная составляющая горения метана.

Ввиду важности горения метана для производства энергии и снижения его выбросов, каталитическому горению CH_4 в последние годы было посвящено большое количество работ [3, 9]. Согласно данным Thomson Reuters Web of Science, в последнее десятилетие опубликованы сотни статей, посвященных каталитическому горению метана. В работе представлен обзор данных по катализаторам горения и важнейшим аспектам каталитического горения метана.

Катализаторы горения (глубокого окисления) природного газа по активности, термической стабильности и температуре использования можно условно разделить на 2 группы: катализаторы на основе благородных металлов и оксидные катализаторы.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катализаторы на основе благородных металлов, описанные в литературе для полного окисления метана, в основном включают Pd, Pt, и Au. Среди них наиболее привлекательными каталитическими материалами для горения метана являются Pd-катализаторы на носителе. Применение благородных металлов в качестве катализаторов для процесса беспламенного сжигания метана показало, что при нанесении на различные носители они обладают высокой активностью. Результаты многих исследований [10, 14, 15] указывают на более высокую активность палладия в кислородсодержащих смесях, а платины - наоборот, в восстановительных. Это связано с различным механизмом протекания реакции. Активация метана на Pd протекает в окислительных условиях по гетеролитическому механизму, как на оксидных катализаторах за счет образования ионной пары $\text{Pd}^{2+}\text{O}^{2-}$. На платиновых контактах активация метана протекает по гомолитическому механизму путем диссоциативной адсорбции метана на металлических центрах и последующего взаимодействия с адсорбированным кислородом на металлической Pt°. Недостатком платиновых контактов является понижение каталитической активности за счет спекания при высоких температурах. Этот процесс можно замедлить в случае платинового катализатора, нанесенного на оксид алюминия ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) путем модифицирования оксидом никеля. Введение NiO в состав $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора снижает энергию активации окисления метана до 80.8 кДж/моль по сравнению с $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (86.45 кДж/моль) [10].

На каталитическую активность Pd- и Pt- катализаторов в сжигании алканов влияет природа носителя. Так в работе [11] в качестве носителей платинового катализатора исследованы различные оксиды и показано, что активность убывала в ряду носителей: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$. Авторы связывают такой ряд как с изменением кислотно-основных свойств носителя, так и с дисперсностью платины. Добавки к $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ бария по данным ТПД аммиака нейтрализуют OH-группы, и кислотность катализатора снижается. При введении оксида циркония Льюисовские центры сохраняются [12].

По данным [13] платина, нанесенная на $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$, обеспечивала 100 % окисление метана при 773-873 К. Однако после прогрева при 1273 К тем-

пература 100 %-го превращения метана снизилась до 973-1023 К. Стабильность катализатора была очень мала, и он не выдерживал прогрева как в кислороде, так и в восстановительных средах из-за спекания частиц платины и распада твердого раствора носителя.

В работе Курзиной [14] в качестве носителя для платиновых и палладиевых катализаторов исследован нитрид кремния (Si_3N_4). Активная фаза была нанесена на Si_3N_4 в количестве 0.1; 0.5 и 0.8 мас. %. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы свойства поверхности образцов до и после каталитической реакции. Авторами установлено, что металлические частицы платины для свежеприготовленных систем характеризуются средним размером 1.7-5.3 нм, в то время как после каталитической реакции обнаружено формирование кристаллитов Pt с размером до 30-70 нм. Авторы предполагают, что наблюдаемая дезактивация платиновых катализаторов в реакции глубокого окисления метана связана с кристаллизацией металлических частиц и их уносом с продуктами реакции. Установлено, что образец, содержащий 0.5 мас. % Pd/ Si_3N_4 , являлся наиболее активным и стабильным из изученных катализаторов.

Удельная активность платины и палладия в глубоком окислении метана сравнивалась в работе Muto и др. [15]. В качестве носителей были исследованы Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ и морденит. Показано, что активность на палладии в 50 раз выше, чем на Pt контактах. В работе Ersson и др. [16] сопоставлена активность Pt и Pd при окислении C_1 - C_7 углеводородов. Установлено, что для всех углеводородов за исключением пентана и гексана Pd контакт более активен по сравнению с Pt.

Таким образом, среди катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на носитель, более устойчивыми и производительными в процессе беспламенного горения метана оказались палладиевые катализаторы.

PD-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Горение метана на модельных Pd-катализаторах изучается давно [17, 18]. Несмотря на то, что в литературе по-прежнему существуют некоторые расхождения, касающиеся в основном наиболее активных состояний катализаторов на основе Pd для окисления CH_4 (металлический Pd [19], PdO [20] или смешанная фаза PdO/PdOx [21]), активная фаза Pd в качестве катализаторов окисления в основном идентифицирована как PdO [20]. Оксид палладия разлагается на Pd-металл в интервале 923-1123 К в зависимости от парциального давления O_2 и состава реакционной газовой смеси [18]. Сообщается, что превращение PdO в Pd отрицательно влияет на каталитическую реакцию, приводя к снижению конверсии метана, хотя активность катализатора в сжигании CH_4 была восстановлена после окисления Pd до PdO.

В последнее время были предприняты попытки решить эту проблему с использованием физико-химических методов. Matam и др. [22] исследовали характер активных центров Pd/ Al_2O_3 катализатора в процессе горения метана в интервале 400-1130 К. Поведение палладия в составе Pd/ Al_2O_3 авторы контролировали методом рентгеновской абсорбционной спектроско-

пии, а также исследовали в реакторе с неподвижным слоем, соединенном с масс-спектрометром. Авторы определили, что природа активных центров $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ зависит от температуры процесса. Ниже 950 К преимущественно работает фаза PdO , выше этой температуры процесс горения метана катализирует восстановленный Pd . Во время реакции наночастицы оксида палладия подвергаются реструктуризации, что приводит к увеличению их активности в низкотемпературной области горения. Это указывает на то, что горение метана, особенно при низких температурах, зависит от размера частиц оксида Pd . Несмотря на противоречивые механизмы, которые были предложены в [19, 20], общая точка зрения состоит в том, что, как восстановленные, так и окисленные формы палладия (Pd^0 и PdO_x) катализируют окисление метана, но с различной эффективностью и при разных температурах [23]. Наличие PdO_x и многочисленные эксперименты с изотопами кислорода показывают, что полное окисление метана протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса и Ван Кревелена. Согласно этому механизму виды CH_x , образующиеся в результате диссоциации метана, вероятно, реагируют с кислородом решетки PdO_x , и активация связи С-Н молекулы метана является ступенью, определяющей скорость окисления метана [24].

При исследовании взаимодействия кислорода с Pd -пленками показано [25], что скорость окисления метана увеличивается с возрастанием давления кислорода, времени и температуры и снижается при наличии паров воды. Активность (α_{CH_4}) возрастает в смесях с избытком кислорода при повышении отношения O/Pd от 0.5 до 3–4, т.е. при образовании многослойного PdO катализатора [26].

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ

Одним из факторов, влияющих на активность и состояние палладия в составе катализатора, является природа носителя. Благодаря своей химической, физической стабильности и высокой площади поверхности оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) является одним из наиболее часто используемых материалов в качестве носителя для нанесения палладия. Однако при температуре выше 1273 К большая площадь поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяется до относительно низкой, вследствие чего каталитическая активность его уменьшается. Поэтому для улучшения каталитической активности или термической стабильности катализаторов на основе Pd были рассмотрены различные материалы-носители, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, цеолиты, ZrO_2 , SnO_2 и другие оксиды металлов.

В работе Spinicci [27] показано, что палладий, нанесенный на рутил, отличается большей дисперсностью и активностью в окислении метана, чем нанесенный на оксид алюминия, из-за более высокой адсорбции кислорода и более низкой температуры окисления палладия. Значительную активность в окислении метана проявляют палладиевые катализаторы на цеолитах: $\text{Pd}/\text{ZSM-5} > \text{Pd}/\text{морденит} > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28]. Однако их термическая устойчивость по сравнению с $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была невелика. Более устойчивы к прогреву низкопроцентные палладиевые катализаторы, полученные ионным обменом на

H-SAPO-5, Na-SAPO-5, HY. Было показано, что прогрев Pd/H-SAPO-5 до 1273 К не снижает активности в беспламенном сжигании метана [29].

Высокую стабильность (468 ч) и устойчивость до 1473 К в глубоком окислении метана показал Pd/Al₂O₃·SiO₂ катализатор [30]. Улучшение свойств 1% Pd/Al₂O₃ отмечалось и при введении добавок 5 % марганца и оксида магния [31]. MgO увеличивает дисперсность палладия, снижает температуру начала окисления метана в воздухе с 747 до 567 К, а после прогрева до 1273 К при 20% MgO - до 553К. Однако, прогрев при 1473 К значительно повышает температуру окисления метана из-за снижения дисперсности Pd, что происходит по - видимому из-за распада твердого раствора палладия в MgO.

Недостатком Pd катализаторов на оксиде алюминия для использования при горении метана в камерах сгорания газовых турбин, где температура может подниматься до 1500 К, является распад активного PdO при температурах ~1073 К до Pd⁰, вследствие чего степень окисления метана резко снижается [32]. В работе Fagtauto и др. [33] исследовано разложение PdO→Pd и реформирование оксида палладия, нанесенного на различные носители (табл. 1). Наименьшая температура (743 К) окисления Pd⁰ → PdO характерна для PdO/ZrO₂. Катализатор PdO/ZrO₂ значительно отличается от других по разнице температур разложения PdO → Pd и восстановления его при охлаждении PdO → Pd⁰ в области относительно низких температур (212 К). При нанесении оксида палладия на CeO₂, TiO₂ наблюдаются более высокие температуры реокисления Pd⁰ → PdO и узкий температурный интервал указанных превращений.

Таблица 1. Разложение и реформирование оксида палладия [33].

Катализатор	Температура разложения, К	Температура окисления, К	Тр-То, К
PdO/Al ₂ O ₃	1083	873	210
PdO/Ta ₂ O ₃	1088	923	160
PdO/TiO ₂	1088	1008	80
PdO/CeO ₂	1048	1003	45
PdO/ZrO ₂	955	743	212

В работе Thevenin и др. [34] показано, что добавки Ba и La снижали активность Pd/Al₂O₃ в окислении низкопроцентного метана при прогреве до 1273 К из-за полного распада PdO→Pd⁰ уже при 990-1023 К и уменьшения его концентрации в поверхностных слоях. При введении церия к Pd-Ba/Al₂O₃ и Pd- La/Al₂O₃ температура реокисления Pd⁰ → PdO увеличивалась по сравнению с исходными образцами, то есть окислительные свойства катализатора не улучшались.

Следует отметить, что при нанесении палладия на оксид алюминия важна природа исходной соли палладия Pd [35] и восстановителя. Применение хлорсодержащих соединений палладия снижает активность катализатора, которая медленно повышается по мере удаления Cl-ионов. При использовании в качестве исходного соединения ацетата палладия и приготовление катализатора методом золь-гель приводит к увеличению дисперсности ча-

стиц Pd и повышению активности катализатора в беспламенном горении метана [36, 37].

Авторами [38] детально изучен генезис и свойства Pd/SnO₂ катализатора в реакции глубокого окисления 1 % CH₄ в воздухе. Показано, что максимальная активность (α_{CH_4} -100%) достигается при условии 770-820 К, объемная скорость 48000 ч⁻¹ на катализаторе, полученном из ацетата палладия, хорошо окристаллизованного SnO₂ и прогретого при высокой температуре. Данные электронной микроскопии указывают на высокую дисперсность частиц палладия.

Таким образом, существенное преимущество палладиевого катализатора, нанесенного на ZrO₂, по сравнению с Al₂O₃, состоит не только в более высокой активности, но и в высокой стабильности. Из вышеуказанных данных видно, что катализатор PdO/ZrO₂ имеет большую область стабильности PdO, что является важным для процесса беспламенного сжигания метана. Согласно результатам, катализатор PdO/ZrO₂, в отличие с PdO/Al₂O₃, не теряет свою активность при окислении метана в течение 100 часов [39]. В дальнейшем совершенствовании палладиевых катализаторов важную роль играют модифицирующие добавки.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Основной проблемой снижения активности катализаторов на основе благородных металлов (PdO/Al₂O₃) при сжигании метана является их дезактивация из-за спекания оксида алюминия и палладия. Добавление редкоземельных металлов, таких как La [40, 41], Zr [42], Ce [43] и Pr [44] и других металлов, таких как Mg [45], Ba [41], V [46] и Sn [40], описано в литературе, как одна из альтернатив для стабилизации активной фазы катализатора.

Цырюльниковым и др. [47] исследовано влияние оксидов РЗЭ на термостабильность Pd/Al₂O₃ катализатора. Были приготовлены 2 серии катализаторов: 1 серия - 2 % Pd/Al₂O₃ катализатор, стабилизированный 10 % масс. РЗЭ (состав суммы оксидов РЗЭ: CeO₂ - 50 %, La₂O₃ - 25 %, остальное - оксиды Nd, Pr, Sm, Tb); 2 серия - 2% Pd/Al₂O₃ катализатор, модифицированный суммой оксидов РЗЭ (10 % масс): CeO₂ - 55%, остальное - оксиды Nd, Eu, Y, при общем количестве введенных оксидов РЗЭ до 7% масс. Авторы [47] отмечают стабилизирующее действие суммы оксидов редкоземельных элементов на носитель (Al₂O₃) при высоких температурах. После 8 часов прокаливания на воздухе при 1273 К в носителе остается до ~50 % γ-Al₂O₃, что, соответственно, определяет относительно небольшое снижение удельной поверхности до 140 м²/г. Без этих добавок после такой обработки при 1273 К в носителе только (θ+δ) - Al₂O₃ и S_{уд.} порядка ~50 м²/г.

Влияние добавок Co, Rh, Zr, Ni, Cu, Ag и Au на активность и стабильность Pd/Al₂O₃ при окислении 1.5 % метана было исследовано в работе Persson и др. [48]. Состояние палладия и других металлов исследовано методом РФА, ЭМ и микродифракции электронов. Результаты показали, что в случае Pd-Ni, Pd-Co на поверхности носителя, обнаруживается фаза PdO (20-40 нм) и алюминаты NiAl₂O₄, CoAl₂O₄. В катализаторах Pd-Pt и Pd-Au при равном соотношении элементов образуются твердые

растворы – сплавы. На поверхности других смешанных катализаторов находятся отдельно друг от друга частицы PdO (1-5 нм) и Rh_2O_3 (< 2 нм), PdO (35-50 нм) и CuO , либо Ag_2O (1-5 нм) и PdO (80-600 нм), и ZrO_2 (80-200 нм). Исследование катализатора в окислении 50%-ного метана, показало, что катализаторы по снижению температуры окисления CH_4 располагаются в следующей последовательности: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (873 K) < $\text{Pd-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900 K) < $\text{Pd-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (975 K) < $\text{Pd-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1043 K) < $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ < $\text{Pd-Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ < $\text{Pd-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ < $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200 K). Среди изученных добавок к $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в других работах также наиболее низкие температуры 30 и 50% окисления 1% CH_4 в воздухе были определены для Pt-Pd , Pd-NiO , Pd-SnO_2 [49, 50].

Кириенко и др. [51] изучали влияние CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ на активность катализаторов $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит в превращении смеси $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$. Авторами определено влияние CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ на активность $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит. Введение CeO_2 в состав $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит увеличивает его активность в окислении CO кислородом и оксидом азота (II). ZrO_2 способствует увеличению активности $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ /кордиерит только в отношении реакции окисления CO кислородом. Авторы [51] полагают, что повышение активности $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит после модифицирования его CeO_2 является результатом взаимодействия компонентов катализатора на границе раздела фаз с образованием твердых растворов, что облегчает диффузию кислорода от CeO_2 к Co_3O_4 .

Для выяснения причин высокой активности и термической устойчивости смешанного Pd-Co катализатора Поповой и др. [52] были использованы физико-химические методы: ЭМ, ЭСДО, ЭПР и EXAFS. По данным электронной микроскопии $\text{Pd-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на 90 % представлен кластерами с размером 2 нм, которые сохраняются и после длительного прогрева при 1170 K в течение 25 часов. Согласно данным ЭСДО и ЭПР, в $\text{Pd-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе имеются Co_3O_4 , ионы $\text{Co}^{3+}_{\text{окта}}$, $\text{Co}^{2+}_{\text{тетра}}$ в объеме носителя, а также Pd^{2+} . При восстановлении катализатора H_2 или CO на поверхности носителя появляются Pd^0 и Co^0 . В восстановительной атмосфере по мере повышения температуры Pd^{2+} восстанавливается до Pd^0 , который значительно уменьшает количество $\text{Co}^{2+}_{\text{тетра}}$ в носителе, способствуя перемещению его на поверхность и восстановлению до Co^0 . В окислительной атмосфере в $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с повышением температуры содержание $\text{Co}^{2+}_{\text{тетра}}$ в носителе возрастает за счет участия части ионов $\text{Co}^{3+}_{\text{окта}}$ в образовании поверхностной алюмокобальтовой шпинели. Введение палладия в $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивает концентрацию $\text{Co}^{3+}_{\text{окта}}$ на поверхности при подъеме температуры до 1070 K.

Таким образом, согласно выше представленным данным, модифицирование Pd катализатора рядом элементов (Zr , Ni , Co) приводит к повышению дисперсности палладия. В результате взаимодействия компонентов катализатора образуются твердые растворы, что облегчает диффузию активного кислорода. Также повышается термическая устойчивость части оксида палладия к восстановлению при прогреве, что обуславливает высокую активность в реакции беспламенного горения метана.

ОТРАВЛЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Значительное внимание в литературе уделено вопросам, связанным с отравлением платиновых и палладиевых катализаторов соединениями серы. Хорошо известно, что Pd может быть сильно отравлен соединениями серы. Pt более устойчива к отравлению соединениями серы, например H_2S , поскольку она обладает большей активностью для окисления SO_2 до SO_3 , но менее активна при горении метана по сравнению с палладием [53]. Rh имеет промежуточную активность и хорошо регенерируется после взаимодействия с H_2S [54]. Было показано в [55], что серосодержащие соединения легко превращаются в SO_x и хорошо адсорбируются на поверхности частиц PdO с образованием стабильных сульфатных частиц, что приводит к уменьшению количества активных центров палладиевого катализатора, в результате которой происходит полная потеря каталитической активности в окислении метана. В работе [56] показано, что при наличии в смеси H_2S и SO_2 скорость окисления метана на катализаторе Pd/ Al_2O_3 снижается из-за образования сульфата палладия ($PdSO_4$) и сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) за счет спилловера образующегося на Pd иона SO_3^{2-} на носитель, а также из-за частичного восстановления PdO в Pd⁰. Дезактивация возрастает при присутствии в смеси одновременно SO_2 и паров воды и уменьшается с повышением температуры в результате распада сульфата палладия и сульфата алюминия.

Нами [57-59] исследовано взаимодействие SO_2 и смеси SO_2+O_2 методами ТПД, ИКС, РФЭС на Pd и смешанных палладиевых катализаторах на оксиде алюминия. Исследование адсорбции смеси $SO_2 + O_2$ методом ИКС показало, что образование сульфатов металлов и сульфата алюминия и отравление катализаторов в окислительных процессах значительно уменьшается при введении в состав 0.05 % Pd/ Al_2O_3 таких элементов, как кобальт, хром и церий в количестве 1 мас.%. По данным РФЭС содержание поверхностных сульфатов на палладиевых катализаторах убывает в ряду: Pd-Ce>Pd>Pd-Cr>Pd-Co (табл. 2).

Таблица 2. РФЭС данные Pd/ Al_2O_3 после взаимодействия с SO_2+O_2 при 573 и 773 К, 16 ч [57]

Состав катализаторов	573 К		773 К	
	структура	S/Al, %	структура	S/Al, %
Pd-Ce	SO_4^{2-}	7	SO_4^{2-}	10
Pd	SO_4^{2-}	>1	SO_4^{2-}	8
Pd-Cr	SO_4^{2-}	4	SO_4^{2-}	6
Pd-Co	SO_3^{2-}, SO_4^{2-}	>1	SO_4^{2-}	5

Результаты ТПД исследования свидетельствуют об отсутствии сульфата алюминия на Pd-Co катализаторе после взаимодействия SO_2 с O_2 при 573 К и образовании только менее стойких к разложению сульфатов Pd и Co с температурой десорбции 700 К. Полученные данные указывают рациональный путь подбора смешанных палладиевых катализаторов для процессов глубокого окисления углеводородов, устойчивых к действию сернистых соединений.

Информация о регенерации Pd-катализаторов, отравленных серой, многочисленна, несмотря на практическое значение этого вопроса. Ранее

исследование регенерации было описано Нойос и др. [60], которые сравнили регенерацию катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pd/SiO_2 , отравленных серой, с использованием водорода и азота. Установлено, что катализатор регенерируется азотом при температурах выше 623 К, тогда как в случае обработки водородом восстановление активности было ниже на 25%. Авторы связывают этот эффект с образованием сульфидов Pd.

Напротив, Lampert и др. [61] обнаружили, что окисленный серой катализатор $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ восстанавливает свою первоначальную активность после обработки водородом, хотя авторы не приводят подробные сведения об условиях дезактивации и регенерации. Такое несоответствие можно было бы объяснить, как указывают в своей работе Yu и Shaw [62] тем, что носители играют ключевую роль в процессе дезактивации. Это обусловлено главным образом образованием поверхностных сульфитов или сульфатов Pd. В то время как диоксид кремния не реагирует с оксидами серы, оксид алюминия, наоборот, активно взаимодействует с серой. С другой стороны, как указано выше, оксид алюминия может также реагировать с сульфитами и сульфатами Pd [49]. Jones и др. [63] изучали регенерируемость Pd, Rh и Pt, окисленных серой, в атмосфере водорода. Авторы пришли к выводу, что эта процедура эффективна для Rh и средняя для Pd, тогда как для Pt такая регенерация неэффективна. Ordoñez и др. [64] провели систематическое исследование пяти различных процедур (обработка водородом, азотом, влажным и/или сухим воздухом, а также выдерживание в вакууме) для регенерации катализатора Pd на оксиде алюминия, дезактивированного в присутствии диоксида серы. Результаты показали, что наилучшей процедурой регенерации является обработка водородом, затем следует обработка воздухом. Выдерживание в вакууме и регенерация азотом дают наихудшие результаты. Образцы, дезактивированные при низкой температуре, показали более сильную дезактивацию, но регенерировать их было легче. Сульфит Pd проще регенерировать в инертных или окислительных условиях.

Из представленных данных следует, что имеется ряд достаточно хорошо изученных составов на основе благородных металлов, которые по своей термической стабильности и устойчивости к серосодержащим соединениям могут быть рекомендованы для процессов каталитического горения природного газа. Однако, несмотря на активность Pd и Pt катализаторов в реакции глубокого окисления метана, для получения тепла их применение из-за высоких концентраций платины или палладия и, соответственно, высокой стоимости, достаточно ограничено. Поэтому ведется поиск более дешевых и термически устойчивых оксидных катализаторов.

ГЛУБОКОЕ ОКСИЛЕНИЕ МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Оксиды переходных металлов играют важную роль в каталитическом окислении, главным образом из-за того, что эти металлы имеют переменную валентность, могут легко участвовать в окислительно-восстановительном цикле между высоким и низким состоянием окисления, а входящий в состав их решетки кислород может участвовать в окислительно-восста-

новительных процессах. В реакциях окисления метана оксиды переходных металлов не уступают катализаторам на основе благородных металлов. Роль оксидов этих элементов в реакциях окисления объясняется близкой энергией электронных уровней при переходе электронов из одного состояния окисления в другое. Одним из недостатков одинарных оксидов металлов в реакциях глубокого окисления алканов, протекающих при высоких температурах, является их низкая термическая устойчивость из-за спекания и взаимодействия нанесенных металлов с носителем, в частности с оксидом алюминия.

Поиски и исследование оксидных катализаторов окисления метана и других алканов в последние годы развивались в трех направлениях: создание катализаторов на основе смешанных оксидов на носителях и без них, на основе перовскитов и гексаалюминатов.

В работе [65] исследовано окисление метана на оксидном Sn-Cr катализаторе. Высокие степени (93-100 %) превращения метана достигались на образцах SnCr_2 , SnCr_3 и были максимальны для атомных отношений $\text{Sn}:\text{Cr} = 3:7$. Этот контакт был устойчив к действию SO_2 , так как образующийся сульфат хрома распадался уже при 773 К. Гридасовым и др. [66] в реакции глубокого окисления метана исследованы CeO_2 , Pr_6O_{11} оксиды и системы состава $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$. Сравнение каталитической активности оксидов и твердых растворов показало, что по сравнению с чистым CeO_2 добавление оксида празеодима в малых (5-15 %) концентрациях к оксиду церия приводит к повышению его активности в 1.5-2 раза. Авторами исследована каталитическая активность образцов в присутствии SO_2 . Результаты показали, что диоксид церия, в отличие от его твердого раствора с добавлением 15% оксида празеодима, при температурах >1023 К обладает достаточной для практического применения устойчивостью к серосодержащему газу, но отравляется им при температурах ниже 973 К.

Высокую активность в процессе беспламенного сжигания метана проявляют медьсодержащие контакты. Ni-Cu, Ni-Cu-Cr, Ni-Cu-Mn катализаторы широко используются для очистки промышленных газовых выбросов от CO, органических соединений, разложения оксидов азота, очистки инертных газов от кислорода, а также разложения метана до водорода и сажи.

Нами [67-69] для каталитического сжигания был использован $\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Изучение влияния повышения температуры прогрева катализатора на его активность при 973 К выявило, что до 1373 К степень превращения 1% CH_4 изменяется в пределах 80-98 %, а после прогрева при 1473 К снижается до 63%. Физико-химические исследования структуры катализатора показали, что в исходном состоянии (Т прогрева = 873 К) катализатор состоит из кластеров CuO, NiO (2-3 нм), а также плотных частиц алюминатов AB_2O_4 , ABO_3 (20-30 нм), размер и содержание которых возрастает при высокотемпературной обработке в окислительной атмосфере, что является причиной снижения активности после прогрева при 1473 К. Температурнопрограммированная десорбция (ТПД) сорбированного водорода на катализаторе $9\%\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась при подъеме температуры от 303 до 1303 К. На рис. 1 приведены кривые термодесорбции водорода из 0.25 г $9\%\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора

после восстановления в H_2 при 673 К. Адсорбцию водорода проводили при 673 К с длительностью 1.2 и 3 часа. Термопрограммированная десорбция адсорбированного водорода в интервале 303-1303 К показала, что водород десорбируется в виде трех пиков независимо от времени адсорбции. Однако с увеличением времени адсорбции повышается интенсивность пиков, относящихся к адсорбированному и растворенному водороду.

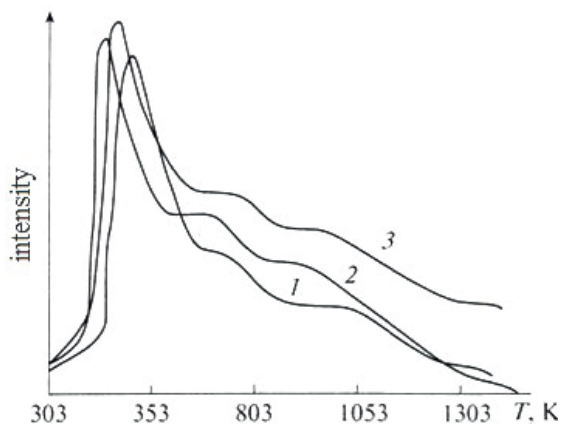


Рис. 1. Термодесорбция водорода из 9%NiCuCr/2%Ce/ θ - Al_2O_3 после адсорбции при 673 К в течение 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3) [69].

Это свидетельствует о том, что при увеличении продолжительности адсорбции идет восстановление оксидного Ni-Cu-Cr/Ce/ θ - Al_2O_3 до Ni, Cu, $Cu_{3,8}Ni$. Можно предположить, что образование сплава $Cu_{3,8}Ni$ (4-5 нм) способствует высокой дисперсности металлических частиц и отдельной диссоциативной адсорбции метана на Ni, $Cu_{3,8}Ni$, а кислорода на — Cu и Ce_6O_{11} . Следовательно, Ni-Cu-Cr катализатор может применяться в процессах каталитического горения метана до температур прогрева 1273 К, обеспечивая при этом 80-95 % превращение метана при 973 К.

Большой интерес представляют марганец-содержащие катализаторы [70-75]. Благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам оксид марганца обладает превосходными каталитическими характеристиками при полном окислении CH_4 [71, 72]. Каталитические свойства оксидов марганца в основном были связаны с изменчивостью состояния окисления Mn и способностью накопления кислорода в кристаллической решетке. В процессах горения метана исследованы нанокристаллы MnO_x с различной морфологией или пористостью [72, 73]. Наноструктурированный α - Mn_2O_3 с кораллоподобной особенностью был получен окислительным разложением $MnCO_3$ и испытан в реакции горения метана [72, 73]. Обратимое фазовое превращение α - Mn_2O_3 в Mn_3O_4 -подобную фазу наблюдалось для нанокристаллов α - Mn_2O_3 только при температуре 723 К или выше методом спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ*. Эта реконструкция фазы может быть связана с потерей решеточного кислорода при высоких температурах и являться ответственной за уменьшение энергетического барьера реакции. Однако постепенное спекание частиц α - Mn_2O_3 при повышенных темпера-

турах, обычно выше 973 К, может привести к резкой дезактивации катализатора. Ожидается, что эта проблема будет решена путем промотирования или смешивания с другими оксидами. Допирование MnO_x церием увеличило активность и стабильность катализатора по сравнению с Mn_2O_3 и MnO_x благодаря образованию активной фазы $\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2\pm d}$ [74].

Помимо оксида церия и оксида марганца, при каталитическом сжигании метана широко используется смесь марганца с другими оксидами ($\text{MnO}_x - \text{M}_x\text{O}_y$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Zr}, \text{Ni}$) [71, 75]. В Zhang и др. [71] сообщается о каталитических свойствах композитного оксида $\text{MnO}_x - \text{NiO}$ для каталитического сжигания метана при низкой температуре. Было высказано предположение о синергизме между NiO и MnO_x . По сравнению с соответствующими одиночными оксидами NiO и MnO_x композитный оксид $\text{MnO}_x - \text{NiO}$ соответствующего состава проявляет значительно более высокие каталитические свойства. Добавление соответствующего количества Mn в NiO приводит к образованию мелких частиц твердого раствора Mn-Ni-O , что полезно для ингибирования роста кристаллита NiO . В работе [70] исследовали влияние добавок 10 моль % Mg , Ca , Sr и Ba на активность и стабильность Mn -катализаторов в сжигании метана. В случае BaMnO наблюдались наименьшие температуры окисления метана (813 К). Mn -катализатор, устойчивый к прогреву до 1273 К при глубоком окислении метана, был получен взаимодействием гидроксида алюминия и азотнокислого марганца с последующей термообработкой при 1223 К. Рост активности катализатора после высокотемпературной обработки авторы объясняют диспергацией и аморфизацией нестехиометрических алюминатов марганца, которые распадаются на Al_2O_3 и аморфные частицы оксида марганца. В работах [76, 77] удалось разработать марганцевый катализатор, нанесенный на $\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, с более высокой (до 1473 К) термической устойчивостью за счет введения в его состав элементов II и III групп (La , Ba , Ca , Sr). Синтезированный катализатор 7% Mn ЦЗЭ РЗЭ/2% $\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает при прогреве до 1473 К 98-100 % окисление низкопроцентного (1%) метана в воздухе. Варьирование содержания компонентов в составе смеси позволило авторам оптимизировать химический состав и соотношение элементов в катализаторах ($\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Mn}_{1,0}$), что соответствует стехиометрии оксидов в структуре шпинели и перовскитов. Исследование синтезированных катализаторов комплексом физико-химических методов (РФА, ЭМ, ТПД, ЭСДО, ТПВ) показало, что введение элементов II и III групп способствовало стабилизации на поверхности кластеров Mn_2O_3 , которые при температуре 1073 К частично взаимодействует с оксидами РЗЭ с образованием перовскитов. По данным ТПВ взаимодействие водорода с исходным и прогретым при 1373 К катализатором Mn ЦЗЭ РЗЭ/2% $\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает легко начиная с 473 К, что указывает на высокую реакционную способность сорбированного кислорода. Адсорбция кислорода на прогревом при 1173 К Mn ЦЗЭ РЗЭ/2% $\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе происходит с 373 К за счет образующихся кислородных вакансий. Согласно результатам, введение оксидов РЗЭ и ЦЗЭ в состав марганцевого катализатора, нанесенного на 2 % $\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, уменьшает взаимодействие Mn_2O_3 с носителем, способствует диспергации Mn_2O_3 и образованию перовскитов и гексаалюминатов марганца с РЗЭ.

При высоких температурах до 1473 К в процессе беспламенного горения CH_4 используют гексаалюминатные [78, 79] и перовскитные [80] катализаторы, а также катализаторы на основе волокнистых керамических материалов [81], обладающие высокой термической стабильностью. Перовскиты способны образовывать смешанные кристаллы типа $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ или $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$. С изменением температуры возможны переходы структур. В структурах имеют место искажения, дефекты и недостаток (по сравнению со стехиометрическим количеством) кислорода [82]. В отличие от простых, бинарных оксидов или катализаторов со структурой шпинели, которые, будучи изначально активными, имеют тенденцию к старению структур и потере активности в процессе работы, перовскиты устойчивы при 1273 К. Они сохраняют свою кристаллическую структуру даже при валентных изменениях, которые могут встречаться для переходных металлов во время протекания на них реакций окисления [83].

Особую роль в структурах перовскитов играют ионы РЗЭ и ЩЗЭ. ЩЗЭ, наряду с ионами кислорода, участвуют в образовании плотнейшей упаковки, в октаэдрических пустотах которой располагаются ионы металлов. Образующиеся с участием РЗЭ и ЩЗЭ элементов структуры могут быть весьма устойчивы к действию высоких температур вплоть до 1300-1800 К. Для получения перовскитов, кроме известных ранее методов, применяют новые методы, такие, как золь-гель, метод осаждения NH_4OH в глицине, механохимическая активация и др.

Shan и др. [84] исследовали $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$ катализаторы, полученные золь-гель методом. Показано, что максимальная активность в окислении метана (конверсия метана 90-95%) достигалась на твердом растворе $\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y$. По данным термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) твердый раствор содержит адсорбированный кислород оксидов NiO ($T_m = 673 \text{ K}$) и CeO_2 ($T_m = 773 \text{ K}$). Среди смешанных катализаторов на основе оксида церия и других оксидов (Ca , Mn , Pb , Nd) наибольшей активностью обладает образец состава $\text{Ce}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_{2-6}$ [85], в котором повышена концентрация и подвижность кислородных вакансий.

При введении церия в состав LaCoO_3 для образцов $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{CoO}_3$ активность при горении метана возрастала за счет увеличения содержания кислорода, десорбирующегося до 683 К [86].

В работе McCarty [87] путем варьирования соотношения Ce и Zr показано, что для состава $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$, полученного осаждением NH_4OH из нитратов, характерны максимальные поверхности. Полученный контакт обеспечивает близкую к CeO_2 активность при окислении метана в исходном состоянии и более высокую активность ($\alpha_{\text{CH}_4} = 60\%$, при температуре 1073 К) после прогрева в смеси воздух - пары воды при 1273 К, чем другие образцы. При внесении в такой образец оксида марганца и прогреве при 1273 К в смеси $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в азоте происходит расслоение твердого раствора $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ на два: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$, а также окисление Mn до Mn_3O_4 . Полученные результаты указывают на то, что смешанный оксид $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ не может быть использован в качестве носителя для марганцевых катализаторов. Более высокая степень окисления 1% метана (100 % при 873 К) наблюдалась при использовании образцов $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$, полученных

методом Пикини, а также при нанесении 5% Mn на $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$ [88]. В работе Trovarelli и др. [89] исследовались смеси Ce и Zr, полученные осаждением гидроокисей NH_4OH из нитратов с последующей промывкой осадков водой, ацетоном, толуолом. Лучшим составом оказался твердый раствор $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, обладающий высокой поверхностью и большей термической устойчивостью при прогреве. Введение в его состав марганца и особенно меди вызывало значительное снижение температур окисления алканов.

Появилась новая область получения нанокристаллических (3-10 нм) гетерогенных катализаторов типа перовскитов в сверхкритических условиях на носителях и без них. Установлено, что активность перовскитов LaMnO_3 , LaCoO_3 , полученных цитратным методом с последующим гидролизом солей в пламени $\text{H}_2 + \text{O}_2$, повышается по сравнению с методом осаждения NH_4OH и лимонной кислотой. При введении церия в состав LaCoO_3 для образцов $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{CoO}_3$ активность при горении метана возрастала за счет увеличения содержания кислорода, десорбирующегося до 683 K [90]. Садыковым и др. [91] методами температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом и метаном изучены формы кислорода и их реакционная способность в перовскитах серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$, приготовленных с использованием механохимической активации. Определено, что скорость окисления метана на перовскитах в присутствии O_2 в газовой фазе коррелирует с количеством реакционноспособных поверхностных форм O_2 , удаляемых при ТПВ- H_2 до 543 K. Максимальное количество такой формы кислорода выделяется с неоднородных образцов, проявляющих повышенную активность в реакции окисления оксида углерода (II). В отсутствие кислорода в газовой фазе окисление метана осуществляется за счет решеточного кислорода оксида, при этом активность и селективность процесса зависят от подвижности O_2 решетки, определяемой температурой, степенью замещения, степенью восстановления и микроструктурой оксида. Так, для протекания процесса глубокого окисления важна высокая подвижность кислорода, которая достигается при больших концентрациях точечных дефектов или вдоль микрогетерогенных границ. При горении метана на LaMeO_3 наиболее низкая температура 50% превращения характерна для перовскитов, содержащих кобальт, марганец и железо, наиболее стабилен перовскит LaMnO_3 как в окислительной, так и в восстановительной среде. Метод получения LaMnO_3 определяет как состояние перовскита, так и его активность в окислении [92]. При использовании в качестве осадителя мочевины после прогрева получают аморфные образцы. Наиболее активный катализатор получается осаждением нитратов избытком мочевины с добавлением NH_4NO_3 , который обеспечивает 50 % превращение метана при 800-825 K. Замена в перовските LaMnO_3 части марганца на магний приводит к увеличению скорости реакции из-за повышения дисперсности частиц от 100-200 до 20-50 нм и увеличивает устойчивость к SO_2 [64].

В работах [94, 95] исследовано влияние РЗЭ на активность LaMnO_3 в глубоком окислении метана. Полученные результаты показали, что введение РЗЭ увеличивает расстояние между Mn^{3+} - Mn^{3+} , что способствует сорбции кислорода, ослаблению его связи с катализатором, и тем самым увеличивает каталитическую активность. О том, что в реакции глубокого окисления

метана на перовскитах типа LaMeO_3 принимает участие решеточный β -кислород, который выделяется выше 973 К, отмечается в работе [95]. Согласно результатам, в зависимости от состава перовскитов в катализаторах могут присутствовать 2 формы кислорода - адсорбированный (α) и решеточный (β), которые участвуют в окислении метана при низкой и высокой температурах. Главную роль в высокотемпературном процессе окисления метана играет β -кислород, десорбирующийся из решетки при высокой температуре и обусловленный восстановлением в перовските ABO_3 иона В. Следует отметить, что каталитическая активность перовскита не на много ниже активности катализаторов на основе благородных металлов, однако они являются термически более стабильными. Поэтому перовскитные катализаторы могут конкурировать с катализаторами на основе благородных металлов в каталитическом сжигании метана.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают перспективность каталитического сжигания метана с использованием катализаторов из благородных металлов, либо металлооксидных катализаторов. Катализаторы на основе Pd обладают отличной низкотемпературной активностью, но ограничены низкой термической стабильностью и высокой стоимостью. Необходимо дальнейшее исследование чувствительности структуры и дисперсии активной фазы, чтобы рассмотреть возможность увеличения термостабильности и активности катализаторов на основе благородных металлов для сжигания метана. Добавление промоторов может улучшить дисперсию активных компонентов и, тем самым, повысить их стабильность. В качестве альтернативы катализаторам на основе благородных металлов можно рассматривать смешанные оксидные композиции, имеющие структуру перовскита. По сравнению с Pd и Pt катализаторами они обладают меньшей спекаемостью и более высокой устойчивостью при эксплуатации при повышенных температурах. Каталитическое сжигание выбросов метана является важным методом ограничения эмиссии парниковых газов и повышения эффективности использования энергоресурсов.

НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА

Одним из традиционных направлений переработки газообразных углеводородов является их неполное (парциальное) окисление [96]. В результате неполного каталитического окисления природного газа могут быть получены промышленно важные соединения: олефины, водород, спирты, альдегиды, синтез-газ и др.

В обзоре Крылова и Арутюнова [101] рассмотрены литературные данные по окислительной конверсии (паровая конверсия, парциальное окисление, уголекислотная конверсия) метана с 1998 по 2004 годы. Авторы отмечают, что паровая конверсия метана (ПКМ) остается главным промышленным способом получения CO и H_2 . Хотя эта реакция сильно эндотермична, она занимает первое место и среди кандидатов на роль источника водорода для водородной энергетики. ПКМ это высокотехнологический процесс, обеспечивающий более низкую себестоимость производства водорода, чем его получение из биомассы. Наиболее активными катализаторами кон-

версии метана до H_2 и CO являются катализаторы на основе благородных металлов.

В работах Ocsachoque [102] и Satish [103] в качестве носителя для Rh, Ru и Ir предлагается использовать ZrO_2 или ZrO_2 в смеси с CeO_2 в процессе селективного каталитического окисления метана, либо при совмещении его с паровым риформингом. В работе [103] для получения водородсодержащего газа при 1073 К, $W=70-500 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ из смеси 14.2 % O_2 , 25.6 % CH_4 и 60.2 % N_2 применялись предварительно восстановленные 6.4 % Rh, либо Rh-Ni на CeO_2 , в том числе на пористых Ce-Zr-содержащих блоках. Более высокие и стабильные выходы синтез-газа наблюдаются на Rh-катализаторах. Авторы [102] отмечают, что введение оксида церия в состав Rh-катализаторов способствует повышению его активности и селективности за счет повышения дисперсности катализатора, и снижению коксообразования.

Конверсия CH_4 и селективность образования H_2 и CO возрастают при добавлении либо нанесении Pt на CeO_2 [104-107]. При совместном осаждении нитрата церия и H_2PtCl_6 оксалилдигидразином был приготовлен катализатор с большой поверхностью ($100 \text{ м}^2/\text{г}$), который на протяжении 100 часов обеспечивал конверсию метана 80-90% и селективность по компонентам синтез-газа $S_{\text{H}_2, \text{CO}}=90-100\%$ при объемной скорости $W=80000 \text{ ч}^{-1}$ и $T = 1073 \text{ К}$. Сравнение с катализатором 1.5% Pt на CeO_2 и Al_2O_3 показало преимущество Pt/ CeO_2 в конверсии метана при температуре 973 К и возможности работы при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2$ ниже 2. При регенерации катализатора 1.5% Pt на CeO_2 и Al_2O_3 в процессе конверсии метана показано, что потребление кислорода значительно выше на Pt/ CeO_2 за счет окисления образовавшегося Ce_2O_3 до CeO_2 . В Pino и др. [104] обнаружено, что для регенерации Pt/ CeO_2 катализатора вода является лучшим окислителем, чем CO_2 , так как процесс восстановления Ce_2O_3 идет быстрее. На основании этого можно сделать предположение, что добавки H_2O к O_2 будут восполнять решеточный кислород в CeO_2 и обеспечивать постоянную регенерацию контакта. Шмидтом и др. [108-110] проведено сравнение активности нанесенных на пористые блоки низкопроцентных (0.5 масс. %) родиевых и платиновых катализаторов при парциальном окислении метана (ПОМ) до водородсодержащих газов. Показано, что в отличие от родиевых катализаторов на платиновых катализаторах с большой селективностью при 1173-1273 К протекает процесс окислительного дегидрирования метана до этилена, тогда как на Rh-катализаторах при 1173-1273 К при конверсии метана 80% образуется 70%-ная смесь CO и H_2 . Авторы считают, что высокая селективность родиевых катализаторов по водороду при окислении метана объясняется большей энергией образования OH групп (83.7 кДж/моль), по сравнению с платиной (10.4 кДж/моль). На платине реакция $\text{O}_s + \text{H}_{\text{ат}} \rightarrow \text{OH}_s$ протекает быстро, а на родиевых катализаторах с меньшей скоростью, так как атомарный водород легче рекомбинирует в молекулу H_2 . Сделан вывод, что по активности и стабильности для селективного окисления метана до синтез-газа лучшими являются родиевые катализаторы, а для получения олефинов из метана - платиновые катализаторы. Нами в [111] исследовался 0.5%Pt-0.5%Ru/2%Ce(θ - α) Al_2O_3 катализатор в окислении метана при миллисекундных временах контакта. Катализаторы были приготовлены путем последовательного нанесения

элементов на $(\theta-\alpha)$ Al_2O_3 (100-200 мкм, $\text{Суд.}=70.2 \text{ м}^2/\text{г}$) из водных растворов солей металлов сначала $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 К в течение 3 часов. Для определения оптимального соотношения основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ на каталитическую активность 0.5%Pt-0.5%Ru/2%Ce($\theta-\alpha$) Al_2O_3 катализатора в реакции ПОМ при оптимальной Тр-1173 К, объемной скорости процесса $9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0.004$. Полученные результаты показали, что увеличение соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ до 2:1 улучшает все показатели процесса до максимальных значений, однако при дальнейшем повышении соотношения до 3:1 и 4:1 превращение исходного метана постепенно уменьшается до 41.2 %.

Согласно полученным результатам, при условиях эксперимента ($T=1173 \text{ К}$, $\tau = 0.004 \text{ с}$, $W = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$) процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции ПОМ в синтез-газ $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (2) при оптимальном соотношении в исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$. Катализаторы Pt-, Ru и Pt-Ru на 2%Ce ($\theta-\alpha$) Al_2O_3 с соотношением Pt:Ru = 2:1 и 1:1 после восстановления при 573-1173 К, а также после использования в реакции ПОМ в CO и H_2 были исследованы методом электронной микроскопии с микродифракцией электронов. Результаты показали (рис. 2), что кроме частиц Pt^0 (7.5-15 нм) и Ru^0 (6-10 нм) обнаружены интерметаллиды Pt:Ru, а также CeAlO_3 и Ce_6O_{11} . Исследование влияния времени контакта в интервале от 1-8 мс показало, что при $\tau = 3.25 \text{ мс}$ обеспечивается 100 % превращение метана при селективности по H_2 и CO 99.6-100 % и соотношении H_2/CO в полученном синтез-газе 1.99-2.13. Ввиду отсутствия продуктов полного окисления (CO_2 , H_2O) в продуктах реакции ПОМ при миллисекундных временах контакта для Pt-Ru (2:1, 1:1)/2%Ce ($\theta-\alpha$) Al_2O_3 катализаторов установлено, что реакция ПОМ протекает по прямому маршруту согласно реакциям:



Активация и диссоциация CH_4 на Pt^0 для Pt-Ru катализаторов с образованием $\text{H}_{\text{ад.}}$ и фрагментов CH_x либо C_x с последующей рекомбинацией атомов $\text{H}_{\text{ад.}}$ в молекулу H_2 и окислением C_x до CO происходит за счет поверхностного или объемного кислорода оксида RuO_2 . Рутений в восстановленном состоянии тоже проводит диссоциацию CH_4 , но с меньшей скоростью, частично окисляясь до RuO_2 уже при 373К, что снижает селективность процесса. В то же время RuO_2 очень легко восстанавливается до Ru^0 , по данным ТПВ уже при 373-453 К. Для того чтобы уравнивать скорости образования C_x

со скоростями активации кислорода для окисления C_x в СО в катализатор вводился Ru.

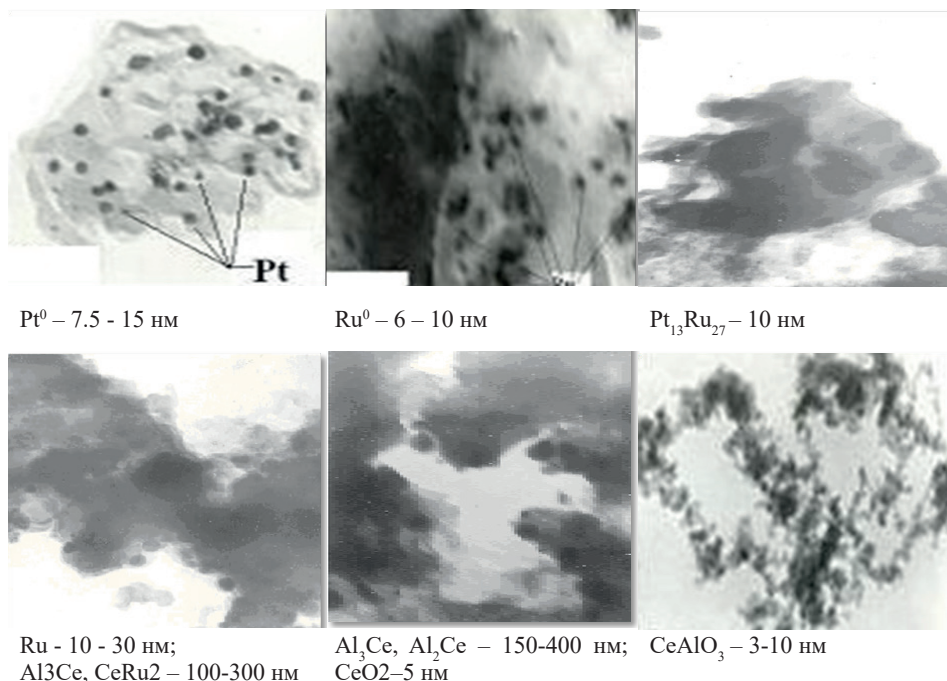


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов [111].

На Pt окисление C_x может протекать за счет структурного кислорода PtO , которое идет замедленно, но при этом происходит зауглероживание поверхности. В окислении C_x частиц до СО может принимать участие и кислород CeO_2 . Введение CeO_2 в состав платинового катализатора ускоряет диффузию O к PtO . Наличие в Pt-Ru-катализаторе кластера PtRu значительно облегчает взаимодействие CH_4 с O_2 из-за возможной раздельной адсорбции и активации компонентов на разных частях кластера: CH_4 на Pt^0 , а O_2 на Ru^0 , а также из-за того, что в кластерах обмен и передача электронов протекают с высокими скоростями.

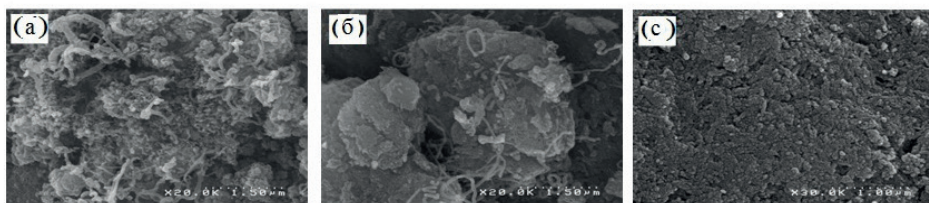
Из полученных данных по использованию катализаторов на основе благородных металлов в процессе неполного сжигания метана следует, что на степень конверсии метана и селективность процесса в получении H_2 и СО влияют природа металла, выбор носителя, модифицирующих добавок и содержание металла на носителе, определяющие степень его окисления, характер сорбированного кислорода и наличие в катализаторе другого оксида, что может способствовать разделению функций в активации реагирующих соединений: метана на благородном металле и кислорода на оксиде и тем самым повышать активность катализатора.

Во многих работах в качестве активной фазы катализатора неполного окисления метана используются никелевые катализаторы, однако основной их проблемой является высокая скорость зауглероживания. Для повышения

устойчивости никелевых катализаторов к зауглероживанию исследуется влияние различных модифицирующих добавок [112-116]. Большое количество работ посвящено влиянию оксидов РЗЭ на активность и селективность Ni - катализаторов в неполном сжигании метана до синтез-газа [112-116]. Добавление оксидов Ce и La в состав никелевого катализатора позволило увеличить селективность по H_2 и CO. При введении 3-4% Ce в Ni-катализатор ПОМ процесс на протяжении 300 часов протекал при 1100 K, $W=1.5 \cdot 10^5$ ч⁻¹ с превращением метана 92-93 % и селективностью по CO=96%, а по H_2 =91.6 % [114].

В работах Borowiecki [117] и York [118] установлено, что среди одинарных оксидов (Ba, K, Ce, W, Mo) только 1-2% Ce повышает активность и дисперсность Ni-частиц на $\gamma-Al_2O_3$ и их сопротивляемость к спеканию при проведении риформинга метана с водяным паром при 873-1073 K.

Нами в процессе окисления метана в интервале температур 873-1123 K исследовался оксидный катализатор 3 мас. % Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ с добавками Co и Ce [119]. Активность катализаторов изучалась в проточном режиме. В продуктах реакции, кроме CO и H_2 , наблюдается образование CO_2 и воды. Полученные результаты показали, что введение кобальта или церия незначительно влияет на конверсию метана и выходы H_2 и CO. Конверсия метана на всех катализаторах составляет 91-94 %. Однако исследование катализаторов методом электронной микроскопии после 30 часов их работы в процессе окисления метана кислородом показывает, что введение оксида церия в состав Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатора повышает его устойчивость к зауглероживанию (рис. 3).



а - Ni/ $\gamma-Al_2O_3$; б - NiCo/ $\gamma-Al_2O_3$; в - NiCe/ $\gamma-Al_2O_3$

Рис. 3. Микрофотографии катализаторов [119]

Как видно из рис. 3, после 30 часов испытания в реакции окисления метана на поверхности катализатора Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ происходит образование углеродных нитей. Модифицированный кобальтом образец также подвергся зауглероживанию, о чем свидетельствуют данные СЭМ. Модифицирование Ni катализатора Ce приводит к увеличению дисперсности поверхности катализатора, а также к снижению углеотложения.

Исследования методами ТПВ и РФА катализаторов указывают [120-122], что основной причиной улучшения свойств никелевого катализатора является снижение температуры его восстановления, и повышение дисперсности частиц никеля благодаря стабилизации части церия в носителе (рис. 5 и 6). На спектрах 3 мас. % Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатора наблюдается один пик с максимумом при $T_{max}^I = 584$ K, который относится к восстановлению

$\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$. С введением оксида церия в состав 3 мас. % $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора температура восстановления оксида никеля снижается от 584 до 522 К. В соответствии с литературными данными, второй пик с максимумом при $T_{\text{max}} = 903$ К относится к восстановлению Ce^{4+} в Ce^{3+} [123]. Эти данные свидетельствуют о том, что добавление оксида церия в состав никелевых катализаторов повышает их дисперсность и облегчает окислительно-восстановительные процессы, тем самым повышая их каталитическую активность в реакции ПОМ. Исследование катализаторов методом РФА показало, что с введением оксида церия в состав 3 мас. % $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора увеличивается интенсивность рефлексов, относящихся к металлическому никелю. Образование в продуктах реакции CO_2 наряду с CO и H_2 дает основание предположить, что при данных условиях на катализаторе проходят параллельно реакции глубокого окисления метана (8) и углекислотной конверсии метана (9) [101]:



Активация и диссоциация метана, согласно литературным данным [124, 125], проходит на металлическом никеле с образованием $\text{H}_{\text{ад}}$ и фрагментов CH_x , либо C_x с последующей рекомбинацией атомов $\text{H}_{\text{ад}}$ в молекулу H_2 и окислением C_x до CO



за счет кислорода оксида церия. Активация кислорода возможна на CeO_{2-x} с образованием O_x . В дальнейшем O_x может участвовать в образовании диоксида углерода взаимодействуя с CO . Окисление C_x может протекать за счет структурного кислорода NiO . В окислении C_x частиц до CO может принимать участие и кислород оксида церия. Введение CeO_2 ускоряет диффузию O к NiO . Введение оксида церия в состав никелевых катализаторов облегчает взаимодействие метана с кислородом из-за возможной раздельной адсорбции и активации компонентов на разных центрах: CH_4 – на Ni^0 , а O_2 – на CeO_{2-x} .

Таким образом, введение оксида церия в состав полиоксидных катализаторов значительно увеличивает количество сорбированного кислорода, ускоряет диффузию решеточного О к МеО и облегчает взаимодействие CH_4 с O_2 из-за раздельной активации метана на Me° , а кислорода на CeO_{2-x} .

Активность нанесенных никелевых катализаторов в процессе неполного окисления метана также зависит от природы носителя и концентрации Ni на носителе. В работе [126] оксид никеля был нанесен на различные носители: Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеолит HY. При температуре процесса 1053 К для 5% Ni на всех носителях была получена селективность по $\text{CO} + \text{H}_2 > 90\%$ при конверсии $\text{CH}_4 > 92.5\%$, в том числе для Ni/ Al_2O_3 и Ni/ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ селективность по CO была больше 96%, а конверсия CH_4 – больше 99%. Однако для 1% Ni только на кислотных носителях Al_2O_3 и $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ получены значительные величины активности и селективности. Показано, что катионы никеля на кислотных носителях не восстанавливаются полностью до металлического никеля. Невосстановленный никель практически не образует H_2 в продуктах реакции. Изучение окисления метана в H_2 и CO на катализаторе с высоким содержанием никеля 25% Ni/ Al_2O_3 при 773-1093 К [127] показало, что выше 973 К селективность по H_2 и CO достигает 95% при полной конверсии метана. Исследование никелевых катализаторов методами РФЭС и РФА показало, что в трех слоях катализатора протекают три разные реакции. В первом по ходу реакционной смеси слое катализатора образуется шпинель NiAl_2O_4 . Во втором слое образуется смесь фаз $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ – активный катализатор паровой конверсии. В третьем слое образуется металлический никель. Таким образом, подтверждено наблюдение Prettre [128], что окисление в H_2 и CO осуществляется через последовательность реакций (18), (9) и (19).



В работе [129] в качестве носителя никелевого катализатора был исследован оксид кремния. Изучение катализатора Ni/ SiO_2 физико-химическими методами показало, что в первом слое Ni/ SiO_2 катализатора в стационарном режиме существует также NiO, в последнем – Ni. Отмечается, что в первом слое реакция (18) более медленная, чем реакции (9) и (19) в последующих слоях. На больших частицах Ni (20-30 нм) растут угольные нити, на малых частицах Ni (5-7 нм) углерод не образуется.

Согласно имеющимся данным, применение нанесенных на различные носители смешанных никелевых катализаторов способствует в процессе окислительной обработки сначала образованию соединений с носителем. После восстановления они превращаются в наночастицы активного металла, образующие в некоторых случаях на поверхности сплавы (Ni-Cu, Ni-Co и др.). Сплавы ускоряют процессы одновременной активации реагирующих компонентов благодаря облегчению электронных переходов в биметалли-

ческих наночастицах.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время имеются реальные пути применения разработанных катализаторов для получения из метана водородсодержащего газа. Наибольшее преимущество имеют катализаторы с низкой концентрацией благородных металлов на оксидах РЗЭ, содержащих структурный кислород. Полученные в некоторых работах результаты по использованию в качестве катализаторов никельсодержащих соединений указывают на необходимость их дальнейших исследований в процессах конверсии метана в H_2 и CO с целью исключения благородных металлов.

Одним из наиболее перспективных направлений химической переработки природного газа является получение высших (по отношению к метану) углеводородов, в первую очередь – олефинов. Олефины C_2 - C_4 представляют значительный интерес как сырьё для промышленного органического синтеза, которое широко используется для получения полимерных материалов, пластмасс, спиртов, эфиров, карбоновых кислот, компонентов моторных топлив и др. [130-132]. Производство этилена занимает первое место по объёму производства среди базовых нефтехимических продуктов. На его основе вырабатывается большинство продуктов органического синтеза и полимерных материалов, таких как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, этиленоксид и этиленгликоль, синтетический этиловый спирт и др. [133].

Большая часть работ по получению этилена из природного газа, представленных в литературе, посвящена подбору и исследованию катализаторов. В качестве последних используются главным образом простые и смешанные оксиды различных металлов (W , Li , Pb и др.), иногда с добавлением галогенидов металлов в качестве промоторов. В оптимальных условиях на лучших катализаторах достигаются близкие результаты, что связано, по-видимому, с кинетическими ограничениями, в первую очередь – неблагоприятным соотношением реакционных способностей метана и целевых продуктов (этана и этилена) [133, 134, 135]. Максимальный выход углеводородов C_2 (этилена и этана) за один проход реакционной смеси составляет 17–20 %. Выход может быть несколько увеличен многократным разбавлением исходной смеси инертными газами. Однако это нецелесообразно с технологической точки зрения, так как приводит к существенному повышению затрат на выделение продуктов.

В качестве катализаторов окислительной конверсии метана с образованием C_2 – углеводородов было изучено большое число каталитических систем. В монографии Арутюнова и Крылова [136] цитируются более 500 источников на эту тему. В настоящее время продолжаются поиски новых катализаторов, среди оксидов металлов IV и V групп периодической системы оксид свинца оказался наиболее селективным катализатором окислительной конденсации метана. Многие авторы [137, 138] отмечают связь селективности нанесенного PbO с основностью носителя. В работе показан ряд селективности катализаторов: PbO/MgO (при 1073 К селективность 65 %) $> PbO/ZrO_2 > PbO/Al_2O_3 > PbO/TiO_2 > PbO/SiO_2$ (неактивен). Кислотные носители благоприятствуют глубокому окислению метана и поэтому снижают селективность. На катализаторе 5% PbO/MgO при температуре реакции 1023

К была получена селективность по C_2 углеводородам 72 % при конверсии метана 13 %. Авторы [139] отмечают зависимость селективности от содержания оксида свинца на носителе. Наибольшая селективность наблюдалась на 0.4 % PbO/MgO .

Повышение селективности до 73 % было достигнуто за счет добавления щелочных оксидов в состав PbO/Al_2O_3 . При температуре реакции 1023 К на катализаторе $PbO-Li_2O/Al_2O_3$ селективность по C_2H_4 - 20.5 %, по C_2H_6 - 52.5 %. Активность PbO/Al_2O_3 катализатора в окислительной конденсации метана была также исследована Синевым и др. [140]. Селективность по этилену росла с ростом содержания PbO на носителе, максимум (28.7 %) был достигнут на катализаторе 20 % PbO/Al_2O_3 . Добавки оксида цинка и никеля привели к понижению активности PbO/Al_2O_3 , но увеличили селективность образования C_2H_4 . Причину каталитической активности PbO связывали с возможностью окисления и восстановления катализатора. По данным РФЭС при низких концентрациях PbO на поверхности носителя образуются сильно окисленные центры, возможно Pb^{4+} . Во многих работах активность PbO связывается с возможностью образования пероксидных группировок. Физико-химическими методами исследования показано, что на поверхности в окисленном PbO существуют ионы O^{2-} и O_2^{2-} за счет равновесия:



Одним из наиболее активных катализаторов оказались композиты, содержащие в своем составе марганец и оксиды вольфрама. В работе [141] исследован $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ катализатор, который сохранял стабильность в конденсации метана до этилена в течение 97 часов. Нанесение Mn/Na_2WO_4 на оксид магния привело к снижению активности катализатора из-за образования горячего пятна.

Исмагиловым и др. [142] изучено влияние добавок Ce , Zr , La , S , P и Cl на активность $MnNaW/SiO_2$ катализатора в окислительной конденсации метана. Показано, что добавки лантана, церия или фосфора незначительно влияют на активность $MnNaW/SiO_2$ катализатора. Модифицирование серой или цирконием приводит к снижению выхода C_2 углеводородов. Введение хлора улучшает показатели процесса и смещает максимум выхода C_2 углеводородов в низкотемпературную область. Установлено, что введение лантана позволяет существенно улучшить стабильность работы катализатора. Катализатор $Mn-Na-W-La/SiO_2$, при оптимальных условиях реакции ($T = 1073$ К, мольное соотношение $O_2/CH_4 = 0.5$) позволяет получить C_2 углеводороды с выходом 22% при конверсии метана 54% в течение 24 часов.

Модифицирование вольфрамсодержащего катализатора оксидами щелочных металлов приводит к повышению их активности. В нашей работе исследованы катализаторы на основе вольфрама, нанесенные на SiO_2 и Al_2O_3 . Промотирование WO_3/Al_2O_3 катализатора K_2O приводит к повышению селективности по этилену. При температуре реакции 1023 К селективность увеличивается от 16 до 29 % (рис. 4). Аналогичное действие оксида калия показано в работе [144]. Установлено, что добавление оксида калия в $W-Mn$ систему приводит к повышению активности катализатора.

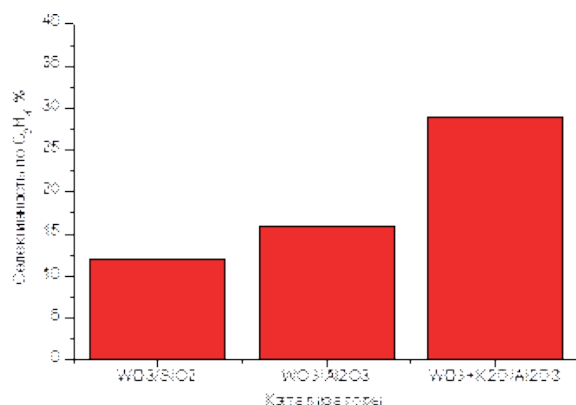


Рис. 4. Влияние состава катализатора на селективность образования этилена

Максимальный выход C_2 углеводородов (29 %) был достигнут при 1073 К на катализаторе K_2WO_4 -Mn/SiO₂. Авторы отмечают, что для проявления активности нужно, чтобы вольфрам находился в тетраэдрической координации на поверхности.

Внимание исследователей в последнее время обращено не столько на поиск новых катализаторов окислительной конденсации метана, сколько на организацию процесса. В работе [145] использовали двухстадийный способ получения этилена в одном реакторе. На первой стадии для окислительной конденсации метана (экзотермическая реакция) использовали катализатор $La_{0.1}Ba_{0.9}O/CaO$ при температуре реакции 1023 К. Вторая стадия (эндотермическая реакция этана с CO₂) проходила на катализаторе MnO/SiO₂ при 1073 К:



Выход этилена в таком комбинированном двухстадийном процессе значительно выше, чем при проведении тех же двух стадий в отдельных реакторах. В результате непрерывного испытания процесса в течение 130 часов наблюдался стабильный и высокий выход C_2H_4 - 27%.

Для повышения выхода C_2 углеводородов в ряде работ использовали мембраны, проницаемые для кислорода. В работе [146] Li/MgO служил катализатором в реакторе с мембраной из $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$, проницаемой для кислорода. Выход C_2 углеводородов составил 16 %, что выше выхода в проточном реакторе в тех же условиях. В реакторе с мембраной из Y_2O_3 - Bi_2O_3 выход C_2 достигал 16 % при селективности до 90 %. Данные показатели на 30 % выше, чем в обычном проточном реакторе [147].

Таким образом, результаты исследований, проведенных за последние годы, позволяют сделать вывод о том, что дальнейшие технологические усовершенствования процесса и улучшение свойств катализаторов приведут к практической реализации окислительной конденсации метана. Лучшими катализаторами для окислительной конденсации метана в этилен являются окисные катализаторы, которые имеют на поверхности ион-радикальные центры O^\cdot или O_2^{2-} . К таким катализаторам относятся оксиды

металлов второй и третьей групп Периодической системы, а также оксиды свинца и нанесенные оксиды марганца. Получение этилена окислительной конденсацией метана с технологической точки зрения более привлекательно, чем получение из природного газа других продуктов [148]. Особенно привлекательна такая технология для стран с большими запасами дешевого природного газа (Казахстана, России). Имеющиеся в литературе результаты по улучшению каталитических систем для глубокого и неполного селективного окисления природного и попутного газа открывают большие перспективы и дают дополнительный стимул для будущих исследований в области их катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arendt E., Maione A., Klisinska A., Sanz O., Montes M., Suarez S., Blanco J., Ruiz P. // J Phys Chem C. 2009. V. 113. P. 16503–16516.
2. Natural Gas Vehicle (NGV) Global (2011) Natural gas vehicle knowledge base. <http://www.iangv.org/current-ngv-stats/>
3. Ge'lin P., Primet M. // Appl Catal B. 2002. V. 39. P. 1–37.
4. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L. (2007) Climate change 2007: the physical science basis. Cambridge University Press, Cambridge.
5. Афган Н. Х., Карвальо М. Г., Кумо М. // Теплоэнергетика. 2000. № 3. С. 70.
6. Vinogradova E. N., Dul'nev A.V., Efremov V. N., Golosman E. Z. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83, I.1. P. 84–91.
7. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 2. С. 432–439.
8. Попова Н. М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. 2007. 208 с.
9. Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R. // Appl Catal A. 2002. V. 234. P. 1–23.
10. Guamfi K., Adesina A.A. // Appl. Catal. A: General. 1999. V.180, I.1-2. P. 113–122.
11. Gelin P., Primet M. // Appl. Catal.B: Environmental. 2002. V. 39. P.1-37.
12. Labalme V., Beguin B., Yaillard F., Primet M. // Catal.Today. 2000. V.59. P. 33–45.
13. Bozo Ch., Guilhaume N., Garbowski E. et al. // Catal. Today. 2001. V. 61. P. 38–46.
14. Курзина И.А. // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 4. С. 104–109.
15. Muto K., Katada N., Niwa M. // Appl.Catal.A: General. 1996. V. 134. P. 203–215.
16. Ersson A., Kusar H.M. J., Manon P.G., Yaras S.G. Europacat. 2001. Symposium 8, Environmental Catalysis for Green Chemistry, 8-1.
17. Rotko M., Machocki A., Stasinska B. // Appl Surf Sci. 2010. V. 256. P.5585–5589.
18. Specchia S., Finocchio E., Busca G., Palmisano P., Specchia V. // J Catal. 2009. V. 263. P. 134–145.
19. Oh S.H., Mitchell P. J. // Appl Catal B: Environmental. 1994. V.5. P. 165–179.
20. Burch R., Urbano F.J., Loader P.K. // Appl Catal A: General. 1995. V. 123. P. 173–184.
21. Lyubovsky M., Pfefferle L. // Appl Catal A: General. 1998. V.173. P.107–119.
22. Matam S.K., Aguirre M.H., Weidenkaff A., Ferri D. // J Phys Chem. 2010. V. 114. P. 9439–9443.
23. Demoulin O., Navez M., Gaigneaux E.M., Ruiz P., Mamede A.S., Granger P., Payen E. // Phys Chem Chem Phys. 2003. № 5. P.4394–4401.
24. Hayes R.E., Kolaczowski S.T., Li P.K.C., Awdry S. // Chem Eng Sci. 2001.V. 56. P.4815–4835.

25. Zemlyanov D., Han I., Zhu G., Monteiro R.S., Ribeiro F.H. *Europacat VI*, August 31, September 04, 2003, Innsbruck, Austria, III, 1722.
26. Burch R. // *Catal. Today*. 1997. V. 35, I. 1-2. P. 27-36.
27. Spinicci R., Tofanari A. // *Appl.Catal. A: General*. 2002. V. 227. P.159-169.
28. Li Y., Armor J.N. // *Appl. Catal.* 1993. V.133. P. 239-256.
29. Jshihara T., Sumi H., Takita Y. // *Chem.Lett.* 1994. P.1499.
30. Ahlstrom - Silversand A. F., Odenbrand G.U.J. // *Appl.Catal. A: General*. 1997. V. 153. P.157-175.
31. Yang L., Shi Ch., He X., Cai J. 5th IWCC, Seoul, Korea, 2001.OC-1, 47-48.
32. Groppi G., Cristiani C., Lietti L., Forsatti P. *Studies Ni surface science and catalysis*. V.130 D. Elsevier, Amsterdam, 2000. 3801.
33. Farrauto R.J., Lampert J.K., Hobson M.C., Waterman E.M. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1995. V.6. P. 263-270.
34. Thevenin P.O., Pcoroba E., Pettersson L.I., et al. // *J.Catal.* 2002. V.207. P. 139-149.
35. Roth D., Gelin P., Primet M., Tena E. // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V.203. P. 37-45.
36. Sekizawa K., Widjaja.Maeda Sh. and al. // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 200. P. 211-217.
37. Поповский В.В., Сазонов В.А., Чермошнцева Г.К. и др. *Каталитическая очистка газов*, Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1981. Ч.1. С.80-82.
38. Sekisawa K., Eguchi K., Widjaja H., et al. // *Appl. Catal. A: General*, 2000.V. 200. P. 211-217.
39. Nomura K., Noro K., Nakamura Y., et al. // *Catal. Lett.* 1999. V.58. P.127.
40. Fraga M.A., de Souza E.S., Villain F., Appel L.G. // *Appl Catal A: General*. 2004. V. 259. P. 57-63.
41. Thevenin P.O., Pcoroba E., Pettersson L.J., Karhu H., Värynen I.J., Järas S.G. // *J Catal.* 2002. V. 207. P. 139-149.
42. Shi C.K., Yang L.F., He X.E., Cai J.X.// *Chem Commun*. 2002. doi:10.1039/b205154k
43. Simplı́cio L.M.T., Brandão S.T., Domingos D., Bozon-Verduraz F., Sales E.A. *Appl Catal A:General*. 2009. V.360. P.2-7.
44. Colussi S., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. // *J Alloy Compd*. 2004. V. 374. P. 387-392.
45. Yang L.F., Shi C.K., He X.E., Cai J.X. // *Appl Catal B: Environmental*. 2002. V.38. P. 117-125.
46. Neyertz C., Volpe M., Gigola C. *Appl Catal A: General*. 2004. V. 277. P. 137-145.
47. Tsyruľnikov P., Slepterev A. // *Omsk Scientific Bulletin*. 2013. 1 (117). P. 51 -54.
48. Persson K., Ersson A., Jansson K., et al. // *J. Catal.* 2005. V. 231. P.139-150.
49. Jshihara T., Shigematsu H., Abe Y., Takita Y. // *Chem. Lett.* 1993. 22 (3). P. 407- 411.
50. Терещенко А.Д., Карп И.Н., Леванюк Т.А., Марченко Г.С., и др. // *Экотехнологическии и ресурсосбережение*. 2003. № 2. С. 27-30.
51. Kirienko P., Popovich N., Solov'ev S., Knjzev J., Slipez O., Solov'eva A. // *Eastern-Eur. J. Enterprise Technol*. 2010. 6 (44). P.18.
52. Попова Н.М., Савельева Г.А. // *ТЭХ*. 1991. Т. 6. С. 646-654.
53. Ge'lin P., Urfeľs L., Primet M., Tena E. // *Catal Today*. 2003. V. 83. P.45-57.
54. Summers J. C., Baron K. // *J Catalysis*. 1979. V. 57, I. 3. P. 380-389.
55. Arosio F., Colussi S., Groppi G., Trovarelli A. // *Catal. Today*. 2006. V.117. P. 569-576.
56. Mowery D.L., McCormick R. L. // *Appl. Catal.B: Environmental*. 2001. V. 34. P. 284-297.
57. Попова Н.М., Досумов К., Умбеткалиев А.К. // *Ж. физ. химии*. 1992. Т. 66 (8). С. 2229-2231.
58. Попова Н.М., Досумов К., Умбеткалиев А.К. // *Ж. прикл. химии*. 1994. Т. 67 (12). С. 1961-1966.

59. Popova N.M., Umbetkaliev A.K., Dossumov K., Antonova N.A. // *React Kinet. Catal. Lett.* 1996. V. 57 (2). P. 255-262.
60. Hoyos L.J., Praliaud H., Primet M. // *Appl Catal A: General*. 1993. V. 98. P.125-138.
61. Lampert J.K., Kazi M.S., Farrauto R.J. // *Appl Catal B: Environmental*. 1997. V. 14. P.211-223.
62. Yu T.C., Shaw H. *Appl Catal B: Environmental*. 1998. V.18. P.105-114.
63. Jones J.M., Dupont V.A., Brydson R., Fullerton D.J., Nasri N.S., Ross A.B., Westwood A.V.K. // *Catal Today*. 2003. V. 81. P. 589-601.
64. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. // *Catal Lett.* 2005. V.100. P. 27-34.
65. Xie I., Lhu I.X., Lhon Ch .I. 5-th IWCC, Seoul, Korea, 2001. P.16. 101-102.
66. Гридасов Т.П., Щетинина К.В., Вишняков А.В., Чашин В.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2009. Т. 22, № 3. С. 92-96.
67. Dossumov K., Popova N.M., Salakhova R.Kh., Tungatarova S.A., Shapovalov A.A., Umbetkaliev A.K. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 84. P. 481-484.
68. Dossumov K., Popova N.M., Umbetkaliev A.K., Brodskii A.R., Tungatarova S.A., Zheksenbaeva Z.T. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. P. 1609 -1611.
69. Popova N.M., Salakhova R.Kh., Dosumov K., Tungatarova S.A., Sass A.S., Zheksenbaeva Z.T, Komashko L.V., Grigor'eva V.P., Shapovalov A.A. // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. P. 567 - 576.
70. Wang Xiang, Xie Y.Ch. // *React. Catal. Lett.* 2000. V.71 (2). P. 263-271.
71. Zhang Y., Qin Z. et al. // *Appl Catal B: Environmental*. 2013. V. 129. P.172-181.
72. Han Y.F., Chen L., Ramesh K. et al. // *J Catal.* 2008. V. 253. P. 261-268.
73. Han Y.F., Chen L., Ramesh K. et al. // *Catal Today*. 2008. V.131. P. 35-41.
74. Zhou G., Shah P.R., Gorte R.J. // *Catal Lett.* 2008. V.120. P. 191-197.
75. Wang X., Xie Y.C. // *React Kinet Catal Lett.* 2000. V. 70. P. 43-51.
76. Цырюльников П.Г. Термостабильные катализаторы глубокого окисления на основе оксидной алюмомарганцевой и модифицированной алюмоплатиновой систем: дисс. в виде доклада на соиск. Учен. Ст. докт. Хим. Наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1997.37.
77. Popova N.M., Kosmambetova G.R., Sokolova L.A., Dovidov A.A. Second Russian-Korean Joint Seminar on energy Catalysis. Novosibirsk, 1997.63.
78. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Top. Catal.*. 2012. V. 55 (11). P. 818-836.
79. Groppi G., Cristiani C., Forzatti P. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 5. P. 71.
80. Isupova L., Kulikovskaya N., Saputina N. et al. // *Kinet. Catal.* 2015. V.56. P. 781-787.
81. Lukyanov B.N, Kirillov V.A, Kuzin N.A, Danilova M.M, Kulikov A.V, Shigarov A.B. // *Chem. Eng. J.* 2003. V. 91 (2-3).P. 191-198.
82. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 186 с.
83. Каденаци Б.М., Шибанова М.Д. Катализаторы глубокого окисления углеводородов и методы их получения // *Глубокое каталитическое окисление углеводородов: Сб.: Проблемы кинетики и катализа / Под ред. О.В. Крылова, М.Д. Шибановой – М.: Наука, 1989. – Т. 18. – С. 124-132.*
84. Shan W., Luo M., Ying P., Shen W., Li C. // *Appl. Catal. A: General*. 2003. V. 246. P. 1-9.
85. Zhou G., Shah P.R., Gorte R.J. // *Catal. Lett.* 2008. V. 120. P. 191 -197.
86. Kirchnerova J., Alifanti M., Delmon B. // *Appl. Catal. A: General*. 2002. V. 231. P. 65 -80.
87. McCarty I.G. // *Catal. Today*. 1995. V. 26. P. 283-293.
88. Батуев Л.Ч.: Автореф. Канд. Дисс. «Сложные высокодисперсные оксиды со структурами перовскита и флюорита: особенности и активность в реакциях глубокого окисления». Томск: Томский гос.тех. ун-т, 2006. 19 с.

89. Trovarelli A., Pappacena A., Boaro M., Solcova O. Fundamentals and applications of cerium dioxide in catalysis, Udine, Italy, July., 2014. P. 50
90. Alifanti M., Auer R., Kirchnerova J., Thyron F., Grange P., Delmon B. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2003. V. 41 (1-2). P.71-81.
91. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М., Рогов В.А., Садыков В.А. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46 (5). С. 773-779.
92. Civera A., Pavese M., Sarasso G., Specchia V. // 5-th IWCC, Seoul, Korea, OC -3, 51-52.
93. Arai H., Yamada T., Eguchi K. // *Appl.Catal.* 1986. V. 26. P. 265-276.
94. Arakawa F., Ioshida A., Shiokawa C. // *J. Mat. Res. Bull.*1980. V.15. P. 264-273.
95. Rosetti I., Forni L. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2001. V. 33. P. 345-352.
96. Wang H., Cong Y., Yang W. // *Chinese Science Bulletin*. 2002. V. 47. P. 534- 537.
97. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31.P. 153–159.
98. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K. // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. P. 461–472.
99. <http://fastmb.ru/testdrive/596-neobychnyy-sedan-toyota-mirai-2016.html>
100. Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007. V. 11.P. 401–425.
101. Крылов О.В., Арутюнов В.С. // *Успехи химии*. 2005. Т.74.С.1216-1245.
102. Ocsachoque M., Bengoa J., Gazzoli D., González M.G.// *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 1643 – 1650.
103. Satish S., Tamhaukar Narayanan Ramprasad. USP 6458334. 1 oct. 2002. CAIB 31/18.CO1B 3/26.
104. Pino L., Vita A., Cordaro M., Recupero M., Hegde M.S.// *Appl. Catal. B: Environmental*. 2003. V. 243. P. 135 – 146.
105. Mattos L.V., Rodino E., Resasco D.E., Passos F.B., Noronha F.B. // *Fuel Proc. Techn.* 2003. V. 83. P. 147 – 161.
106. Mayernick A.D., Janik M.J. // *J. Catal.* 2011. V. 278. P. 16-25.
107. Badri A., Binet C., Lavalley J.C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V.92. P.1603-1608
108. Huff M., Schmidt L.D. // *J.Phys.Chem.*1993. V. 97. P. 11815-11822.
109. Hichman D.A., Hauptfear E.A., Schmidt L.D. // *Catal.Lett.*1993. V.17. P. 223-237.
110. Schmidt L.D., Dietz A. // *Mat.Res.Soc. Symp.Proc.Mater.Research Society*.1995. V. 368. P. 299-307.
111. Dossumov K., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Popova N.M. // *J. Alloys Comp.* 2007. V. 504. P. 349-352.
112. Rodrigues L.M.T.S., Silva B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // *Catal.Today*. 2012. V. 197. P.137-143.
113. Pino L., Vita A., Cipiti F., Laganà M., Recupero V. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2011. V. 104. P. 64 -73.
114. Qiu Y., Chen J., Zhang J. // *React. Kinet.Catal. Lett.* 2008. V. 94. P. 351- 357.
115. Choudhary V. R., Uphade B. S. // *Catal. Surv. Asia*.2004. V. 8. P.15 -25.
116. Dedov A.G., Loktev A.S., Tel'pukhovskaya N.O., Parkhomenko K.V., Gerashchenko M.V., Moiseev I. I. // *Chem. Techn. Fuels Oils*. 2010. V. 46. P. 127-133.
117. Borowiecki T., Golebiowski A., Ryczkowski J., Stasinska B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 711 – 716.
118. York A., Suhartanto T., Green M.L. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 777 – 782.
119. Dossumov K., Yergazieva G. Ye., Myltykbaieva L.K., Asanov N.A. *Theor. Exp. Chem.* 2016. V. 52. P. 119 – 122.

120. H.S.Roth, K.-W.Jun, Baek S.C., Park S.E. // Catal. Lett. 2002. V. 81. P.147-151.
121. Yang X., Da J., Yu H. // Fuel. 2016. V.179. P. 353 – 361.
122. Daza C.E., Gamba O.A., Henandez Y., Centeno M.A., Mondagon F., Morreno S., Molina R. // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 1037 -1041.
123. Rynkowski J., Paryjczak T. et al. // React.Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 71. P. 55 -64.
124. Tungatarova S.A. Catalysts of oxidative conversion of C_1 - C_4 alkanes up to olefins, hydrogen containing mixtures and oxygenates. Doctoral Thesis, Kaz NU, Alma-Ata, 2010.
125. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Catal. Lett. 2010. V. 134. P.13-23.
126. Vermeiren W.J.M., Bloomsman E., Jacobs P.A. // Catal Today. 1992. V.13. P.427-436
127. Van Looij R., Van Giezen J., Dorrestijn E. et al. // Catal Today. 1994. V. 21. P. 495–503.
128. Prettre M., Eichner C.H., Perrin M. // Trans. Faraday Soc. 1946. V.43. P. 335-354.
129. Santos A., Menendez M., Monzon A. et al. // J.Catal. 1996. V. 138. P. 83-91.
130. Trionfetti C., Babich I. V., Seshan K., Lefferts L. // Top.Catal. 2006. V. 39. P. 191-198.
131. Lago W.S., Caroline Aymes-Chodur. et al. // J. of Mater.Sci. 2017. V.52. P.6879-6904.
132. Насиров Ф.А, Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. // Нефтехимия. 2007.Т. 47. С. 339-348.
133. Wang J., He L., Nan F., Wang F. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V.52. P. 5981–5991.
134. Меньшиков В.А., Синев М.Ю. // Катализ в промышленности. 2005. №1. С. 25-35.
135. Vedeneev V.I., Krylov O.V., Arutyunov V.S. et al. The Role of Initiation in Oxidative Coupling of Methane. Appl. Catalysis A. 1995. V. 127. P. 51-63.
136. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. Наука, Москва, 1998. 370 с.
137. Asami K., Hashimoto S., Shikada T et al. // Chem. Lett.1986. № 7. P.1233-1236.
138. Lomonosov V. I., Sinev M. Yu. // Kin. Catal. 2016. V. 57. P. 647–676.
139. Asami K., Omato K., Tominaga K. // Chem. Commun.1987. № 17. P.1287-1288.
140. Синев М., Воробьев Г., Корчак В. // Кинетика и катализ. 1986. Т.27. С. 1164-1169.
141. K.-Y.Lee, Y.-C.Han, D.J.Suh, T.-Y.Park. In Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119 Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 385.
142. Исмагилов И. З., Матус Е. В., Васильев С. Д., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56, № 4. С. 459 – 469.
143. Досумов К., Ергазиева Г.Е. и др. // IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов, нано инженерия», Алматы. 2016. С. 31.
144. Malekzadeh A., Abedini M., Amini M., Nishia H.K.// Catal. Lett. 2002.V. 84. P. 45-51.
145. Бычков В.Ю., Крылов О.В., Корчак В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 94-103.
146. Li Y., Dixon A.G., Moser W.R. et al. // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 297-305.
147. Wang Y., Ohtsuka Y. // J. Catal. 2000.V. 195. P. 252-255.
148. Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Введение в газохимию. Москва, 2004. 109 с.

ЧАСТЬ II

Получение химических продуктов при технологическом горении дисперсных систем

ГЛАВА 7.

ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Ю.В. Суровикин, А.Г. Шайтанов, И.В. Резанов, А.В. Сырьева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
suruv@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000007

Исследования возможности целенаправленного регулирования свойств специальных марок технического углерода (ТУ) в процессе его получения, а также в результате последующей обработки являются важной практической задачей, решение которой, прежде всего, обращено на расширение номенклатуры данного вида продукции и выпуск импортозамещающих материалов, имеющих стратегическое значение. Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых в институте ранее, и нацелена на установление закономерностей “воздействие – структура – свойство”, возникающих в результате влияния основных технологических приемов. Рассмотрены результаты исследования влияния условий термогазохимической модификации (термоокислительной, термической и газотермической) на параметры микроструктуры, нанотекстуры и химии поверхности частиц ТУ, а также результаты исследования взаимосвязи этих характеристик с функциональными свойствами, в том числе с электросопротивлением и удельной емкостью двойного электрического слоя порошков ТУ. Проведено и изучено комбинированное воздействие на порошки ТУ: термообработка (до 3000°C) и последующая парогазовая активация или термическое разложение углеводородов при 900°C. Для установления взаимосвязи структуры полученных порошков с электрохимическими свойствами использованы методы: РСА, СКР, ЭПР, ПЭМВР, а также низкотемпературная адсорбция азота. Комплексное исследование строения и свойств частиц различных марок ТУ проведено в сравнении с промышленными электропроводными марками зарубежного и отечественного производства.

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод является наиболее ярким примером повседневного применения различных наноразмерных углеродных материалов [1, 2]. Несмотря на многолетние исследования функциональных свойств этой разновидности углерода, усилия и интенсивность изучения взаимосвязи “структура – свойство” разработчиками новых материалов по-прежнему не ослабевают и прежде всего из-за перспектив применения в альтернативной

энергетике, химическом материаловедении, нанoeлектронике и медицине, а так же возможности создания на их основе новых изделий, напрямую связанных с безопасностью страны [3–14].

Основным процессом синтеза технического углерода (при общем мировом объеме производства до 13 млн. т/год) является высокотемпературный термоокислительный пиролиз жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения или печной процесс. Пиролиз протекает при сверхзвуковых скоростях потока продуктов реакции (время контакта частиц с продуктами реакции составляет доли миллисекунды) и температурах 1400–1600°C. Причем, увеличение температуры синтеза до 1800°C при использовании новых огнеупоров позволяет еще больше расширить ассортимент получаемых марок ТУ и области его внедрения [15–17].

Благодаря наличию наименьших дисперсных образований в виде трехмерных агрегатов, состоящих из прочно сросшихся наноразмерных сферических частиц, технический углерод является важнейшим компонентом для многих композиционных материалов. Прежде всего, это усилитель эластомеров и наполнитель различных пластмасс и полимеров, а так же специальные марки ТУ, которые придают готовым изделиям повышенные электропроводящие свойства [18–23].

В настоящее время в РФ существующий ассортимент электропроводного технического углерода получают только печным способом в реакторах специальной конструкции с зоной термоокислительной обработки частиц ТУ, время контакта в которой может достигать нескольких секунд [24–26]. При этом, лидером в области разработки технологий синтеза специальных марок технического углерода и различных композиционных материалов на их основе является ИППУ СО РАН. Технологические процессы и оборудование, созданные в институте (ранее ВНИИТУ, КТИТУ СО РАН), составляют основу практически всех заводов по производству серийных марок технического углерода на территории РФ и стран СНГ (рис. 1а). Кроме того, ИППУ СО РАН располагает опытным производством по получению специальных марок ТУ, в том числе с улучшенными электропроводными свойствами (рис. 1б). Печной электропроводный ТУ отличается высокими величинами удельной поверхности, пористости и абсорбции ДБФ.

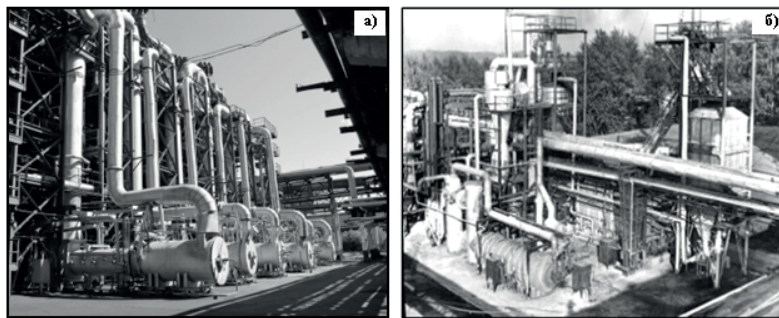


Рис. 1. а) Технологическая линия получения активных марок ТУ (ООО “Омсктехуглерод”); б) установка получения специальных марок ТУ с улучшенными электропроводными свойствами (опытное производство ИППУ СО РАН).

Вместе с тем, при известных закономерностях получения технического углерода с повышенными электропроводными свойствами, технология сверхэлектропроводных отечественных марок на сегодняшний день отсутствует. Прежде всего, это относится к аналогам таких зарубежных марок ТУ как: Ensaco 350G, Black Pearl 2000, Printex XE2-B, Ketjenblack EC-300J и др. При этом многие технологические приемы и способы получения этих марок у фирм-разработчиков и производителей остаются предметами ноу-хау.

Кроме того, ряд свойств существующих на рынке марок ТУ может быть получен только отличными от печного процесса способами (например, детонационным с температурой синтеза выше 1600°C). Такие свойства, как химическая чистота (содержание зольных примесей не более 0,02 %); высокая степень кристаллической упорядоченности (параметры ОКР: межплоскостное расстояние $d_{002} = 0,340\text{--}0,345$ нм; размеры $L_c = 2,5\text{--}2,7$ нм и $L_a = 3,4\text{--}4,7$ нм) и высокоразвитая структурность (абсорбция ДБФ 150–200 см³/100г и более, число частиц в 3D-агрегате 165–198 штук при коэффициенте шероховатости 1,0) делают эти материалы перспективными в ряде приложений. Эти материалы предпочтительны для изготовления литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, радиоэкранирующих и радиопоглощающих полимерных композиционных материалов, а также для производства экранированных высоковольтных кабелей [27–32].

В этой связи, исследования возможности целенаправленного регулирования свойств специальных электропроводящих марок ТУ в процессе его получения, а также в результате последующей его обработки являются важной практической задачей. Решение этой задачи будет направлено на расширение номенклатуры данного вида продукции и выпуск импортозамещающих материалов. Кроме того, одним из перспективных направлений применения новых марок ТУ является разработка путем матричного синтеза высокоэффективного (оптимальные: удельная поверхность, размер и объем пор, микроструктура, электропроводность и химическая чистота) углеродного компонента для новых электрохимических систем с повышенными энергетическими характеристиками [33–35].

Результаты исследований, представленные в настоящей главе, являются продолжением работ, проводимых ранее под руководством В.Ф. Суровикина [24, 36, 37], и направленных на установление закономерностей “воздействие – структура – свойство”, возникающих в результате влияния основных технологических приемов: термоокислительного (ТОМ), термического (ТМ) и газотермического (ТГМ) воздействия или их комбинации на частицы ТУ.

В главе рассмотрены результаты термогазохимического модифицирования стандартных и опытных печных марок ТУ, свойства которых регламентированы нормативно-технической документацией. Основные свойства и структурные характеристики модифицированных образцов рассмотрены в сравнении с отечественными и зарубежными электропроводными марками ТУ: Printex XE2-B, Ketjenblack EC-300, Vulcan XC-72, П267-Э и А144-Э. Термоокислительную и газотермическую модификации проводили при температуре 900°C в подвижном слое соответственно в среде водяного пара и углеводородов (при термическом разложении) пропан-бутановой фракции

нефтепереработки. Термическую модификацию проводили в печи электросопротивления Таммана в среде азота в интервале температур 800–3000°C в неподвижном слое [38–40].

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Термоокислительная модификация (ТОМ) сопровождается монотонным изменением свойств частиц технического углерода. Происходит снижение величины объемного электрического сопротивления (R) порошка ТУ (независимо от марки ТУ и давления сжатия порошка, при котором проводили измерения: R_h – при давлении 40 атм и высоте столбика порошка 7 мм [38, 41] (рис. 2а) и R_p – при давлении 180 атм [39, 42] (рис. 3б) до минимальных значений, характерных для “сверхэлектропроводных” марок ТУ Printex ХЕ2-В ($R_h = 0,014$ Ом, $R_p = 0,0081$ Ом) и Ketjenblack ЕС-300 ($R_h = 0,014$ Ом).

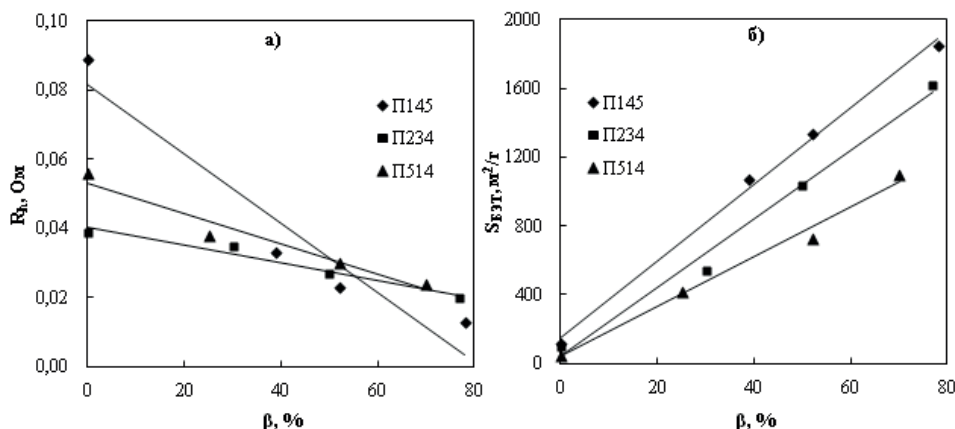


Рис. 2. Влияние ТОМ (β , %) на электросопротивление (R_h) (а) и удельную поверхность (S_{BET}) (б) различных марок ТУ.

Наблюдается сильный рост удельной площади поверхности (S_{BET} до 1850 m^2/g для П145), который в целом определяется соотношением поверхностей базальных и краевых граней кристаллита частицы ТУ. При одинаковых степенях ТОМ (β – относительная потеря массы единицы объема материала) S_{BET} для П514 всегда ниже, чем S_{BET} для П145 и П234 и с повышением β эта разница увеличивается (рис. 2б). При этом S_{BET} прямо пропорциональна количеству образующихся микропор (рис. 3а), которые фактически представляют собой щелевидные поры между планарными плоскостями кристаллитов.

Одновременно с ростом S_{BET} увеличивается абсорбция дибутилфталата ($A_{дбф}$), которая обусловлена заполнением ДБФ пор, возникающих на поверхности частиц, и промежутков между частицами первичных агрегатов исходного ТУ. Термоокислительная модификация различных марок ТУ позволяет достичь величины абсорбции ДБФ, характерной для ТУ Printex ХЕ2-В (380 $cm^3/100g$), а степень ТОМ β будет определяться свойствами исходного прекурсора (рис. 3а). Например, для ТУ ПО1 необходима $\beta = 30$ %, а для ТУ N115 β будет превышать 60 %.

Электрохимические измерения модифицированных марок ТУ по мере ТОМ так же демонстрируют (рис. 3б) синхронное изменение удельной емкости с $S_{БЭТ}$. При этом, удельная емкость электродов на основе ТУ при различных степенях ТОМ и 2М раствора H_2SO_4 в качестве электролита в двухэлектродной ячейке типа Swagelok [42] зависит не только от $S_{БЭТ}$, но и от $A_{ДБФ}$ агрегатов ТУ. Причем $A_{ДБФ}$ оказывает заметное влияние на электрохимические показатели порошков ТУ. Несмотря на общую тенденцию роста величин удельной емкости и электропроводности по мере ТОМ, при одинаковых $S_{БЭТ}$ более высокие показатели по сравнению с ТУ N115 имеет опытная марка ТУ ПО1 с большими величинами абсорбции ДБФ.

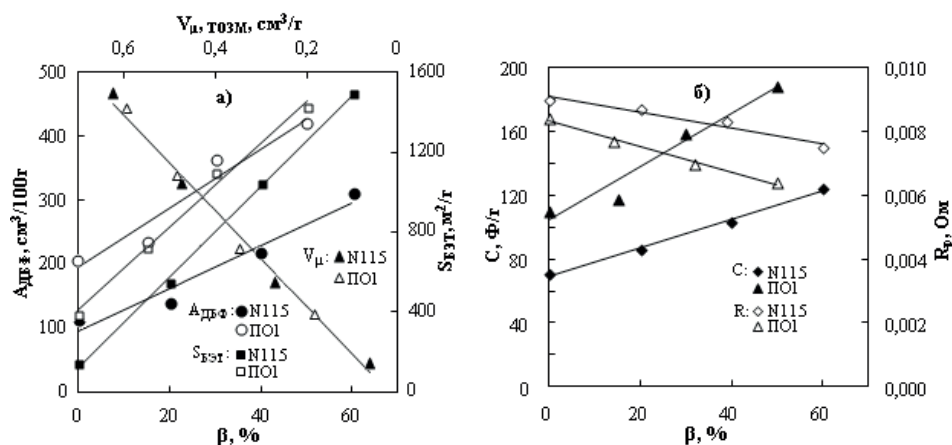


Рис. 3. а) Влияние ТОМ (β , %) на удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) и абсорбцию ДБФ ($A_{ДБФ}$), а так же зависимость $S_{БЭТ}$ от объема микропор ($V_{\mu, тозм}$) ТУ до и после ТОМ; б) влияние ТОМ (β , %) на электросопротивление ($R_{и}$) и удельную емкость (C) ТУ N115 и ПО1.

Одновременно, под влиянием термоокислительного воздействия водяного пара, в частицах ТУ протекают структурные превращения, которые вызывают не только изменения функциональных свойств ($S_{БЭТ}$, R , C), но и изменения D и G полос в спектрах комбинационного рассеяния (рис. 4а). Все объекты исследования имеют эти основные, частично перекрывающиеся, полосы, которые соответственно относят к колебательным модам с симметрией A_{1g} и E_{2g} . Такие спектры характерны для дисперсных sp^2 углеродных материалов с сильно разупорядоченной графитовой структурой [43, 44].

У немодифицированных марок ТУ полосы D и G более широкие и имеют меньшую интенсивность, чем у “сверхэлектропроводного” ТУ Printex HE2-B (рис. 4а). В результате термоокислительной модификации полосы D и G сужаются, увеличивается их интенсивность, и наблюдаются разнонаправленные смещения положений максимумов полос (табл. 1). При увеличении степени воздействия параметры D и G полос модифицированных частиц ТУ N115 и ПО1 стремятся к значениям, характерным для ТУ Printex HE2-B. Наибольшее сближение параметров полос D и G для ТУ N115 происходит при степени ТОМ 60 %, а для ПО1 – при $\beta = 30$ %.

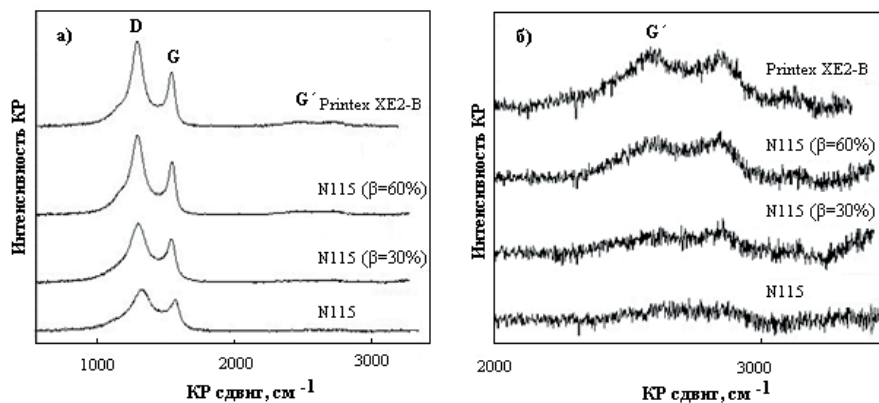


Рис. 4. Спектры КР ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ до и после ТОМ в различных диапазонах волновых чисел: а) 500–3500 см^{-1} ; б) 2000–3500 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния частиц ТУ регистрировали с помощью дисперсионного Раман-спектрометра Nicolet DXR Smart Raman [42].

Таблица 1. Изменения параметров КР спектров ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ до и после ТОМ

ТУ	β , %	D полоса		G полоса		G' полоса	
		ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}	ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}	ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}
Printex XE2-B	–	1314	147	1588	67	2627	249
N115	–	1321	257	1579	83	–	–
	20	1321	221	1586	79	–	–
	40	1317	201	1586	72	2629	224
	60	1312	163	1590	65	2609	254
П234	–	1328	303	1584	84	–	–
	25	1321	222	1588	74	–	–
	50	1318	190	1587	70	2643	199
ПО1	70	1311	156	1593	56	2606	266
	–	1320	225	1584	84	–	–
	15	1317	203	1586	73	–	–
	30	1311	173	1588	64	2614	216
	50	1306	160	1587	59	2622	261

Для ТУ Printex XE2-B на коротковолновом участке спектра 2500–3000 см^{-1} при длине волны возбуждающего лазера 633 нм заметны слабые широкие полосы (рис. 4б), которые относят к спектрам второго порядка. Полосу в области ~ 2600 см^{-1} обозначают 2D (обертон) или G' [11, 45–47] и ее появление, как правило, связывают с начавшейся структурной перестройкой графеновых слоев под влиянием термических воздействий [40]. Оказалось, что эта полоса появляется и при термоокислительном воздействии (рис. 4б, табл. 1). По мере ТОМ спектры комбинационного рассеяния света модифицированных образцов становятся похожими на спектр “сверхэлектропрово-

дногo” ТУ Printex ХЕ2-В: для ТУ N115 при степени воздействия 40 % и более, а для опытного образца ТУ ПО1 при степени $\beta \geq 30$ %. Появление этой полосы, по всей видимости, связано с числом графеновых слоев, радиус кривизны которых изменяется и приближается к радиусу кривизны частицы [38], и в целом ее появление можно рассматривать как признак повышенных электропроводных свойств исследуемых марок ТУ.

ТОМ вызывает перераспределение интенсивностей D и G полос в спектрах КР. Установлено, что по мере ТОМ для всех образцов ТУ происходит постепенное снижение отношения I_D/I_G (рис. 5а). Выявлена взаимосвязь между I_D/I_G ($\lambda = 1064$ нм) и объемным электросопротивлением образцов (рис. 5б).

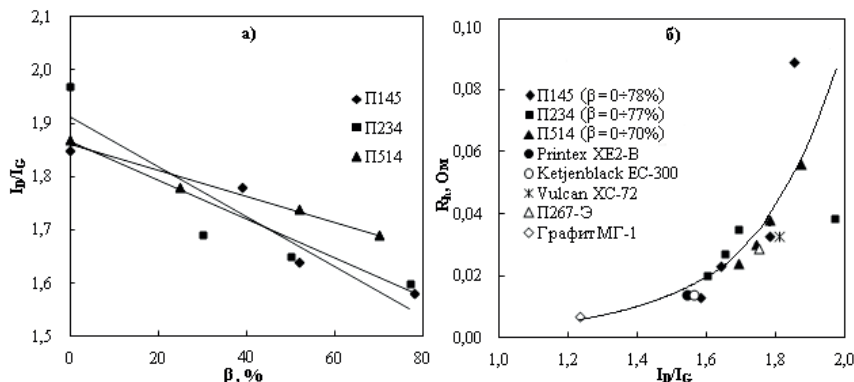


Рис. 5. а) Влияние ТОМ (β , %) на отношение интенсивностей полос I_D/I_G спектра КР ($\lambda=1064$ нм) различных ТУ; б) взаимосвязь между электросопротивлением (R_h) и отношением интенсивностей полос I_D/I_G спектра КР ($\lambda=1064$ нм) графита и различных ТУ до и после ТОМ. Спектры комбинационного рассеяния частиц ТУ регистрировали с помощью Раман-Фурье спектрометра RFS 100/s “Bruker” [38].

В зависимости от доли дефектных sp^2 структур образцы ТУ условно можно разделить на три группы: а) “сверхэлектропроводные” образцы (Printex ХЕ2-В, Ketjenblack EC-300 и П145 с $\beta > 75$ %) с $I_D/I_G < 1,6$; б) образцы с повышенной электропроводностью (Vulcan ХС-72, П267-Э, а также термоокисленные П145, П234 и П514 с $\beta = 40-70$ % соответственно для каждого типа) с $I_D/I_G = 1,6-1,8$; в) образцы ТУ с низкой электропроводностью (исходные П145, П234, П514) с $I_D/I_G > 1,8$. Существование связи между отношением I_D/I_G и степенью окисления образцов при ТОМ в совокупности с аналогичной, показанной ниже зависимостью от температуры при термической модификации, открывают возможности идентификации различных типов нанотехнологического углерода и в том числе тонкой настройки параметров постобработки при получении электропроводного ТУ.

Результаты исследований порошков ТУ после обработки водяным паром методом рентгеноструктурного анализа (РСА), приведенные в табл. 2, также демонстрируют изменения параметров области когерентного рассеяния (ОКР). С увеличением степени термоокислительной обработки β происходит постепенный рост параметра L_a , остается неизменным параметр L_c и снижается межслоевое расстояние d_{002} .

Величины d_{002} и L_a , как правило, отражают те изменения микроструктуры sp^2 углеродных материалов, которые могут привести к снижению электрического сопротивления [48]. В данном случае при ТОМ различных марок ТУ также установлена корреляционная связь между параметрами ОКР (d_{002} и L_a) и электросопротивлением (R) каждого из исследуемых порошков. Однако, такой же общей однозначной взаимосвязи для всех объектов исследования, включая электропроводные марки ТУ, как между I_D/I_G ($\lambda = 1064$ нм) и R_h (рис. 5б), вопреки ожиданиям не установлено. Например, структурные параметры у “низкоомных” образцов ТУ (Printex XE2-B и Ketjenblack EC-300) имеют следующие величины: $I_D/I_G = 1,54\text{--}1,56$ (рис. 5б); $d_{002} = 0,355$ нм и $L_a = 4,2\text{--}4,3$ нм (табл. 2). А термоокисленный образец ТУ П514 ($\beta = 70$ %), имея близкие величины: $d_{002} = 0,354$ нм и $L_a = 4,2$ нм, отличается и по $I_D/I_G = 1,69$ и существенно уступает по R_h (в 1,7 раза). Такие же различия установлены при сравнении ТУ П514 ($\beta = 70$ %) с самым “низкоомным” образцом ТУ П145 ($\beta = 78$ %). Имея одинаковую протяженность ОКР $L_a = 4,2\text{--}4,3$ нм, небольшое различие в межплоскостных расстояниях $d_{002} = 0,358$ нм (в сравнении с $d_{002} = 0,354$ нм у П514 ($\beta = 70$ %)), частицы ТУ П145 ($\beta = 78$ %) имеют расхождение в величинах I_D/I_G (1,58 и 1,69, соответственно) и обладают электросопротивлением R_h почти в 2 раза меньшим, чем у частиц ТУ П514 ($\beta = 70$ %). Сравнительный анализ рентгенограмм и спектров КР, отражающих изменения структурных параметров различных марок ТУ, показывает, что “высокоэлектропроводные” марки ТУ имеют более протяженные кристаллиты (параметр L_a) и более низкие значения отношения I_D/I_G ($\lambda = 1064$ нм) по сравнению с “неэлектропроводными”. Для “сверхэлектропроводных” марок ТУ параметр L_a имеет величину порядка $\sim 4,2\text{--}4,3$ нм. При этом, взаимосвязь величины отношения I_D/I_G с электропроводностью во всех изучаемых образцах существенна.

Таблица 2. Рентгеноструктурные параметры, электросопротивление (R_h) и удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) частиц ТУ до и после ТОМ.

ТУ	β , %	d_{002}^* , нм	L_c^* , нм	L_a^* , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	R_h , Ом
П145	–	0,362	1,4	3,2	114	0,089
	78	0,358	1,3	4,3	1850	0,013
П234	–	0,364	1,3	3,1	102	0,039
	77	0,362	1,2	4,0	1620	0,020
П514	–	0,357	1,5	3,3	43	0,056
	70	0,354	1,4	4,2	1100	0,024
П267-Э	-	0,359	1,6	3,2	228	0,029
Vulcan XC-72	-	0,356	1,5	3,6	210	0,033
Printex XE2-B	-	0,355	1,5	4,2	1074	0,014
Ketjenblack EC-300	-	0,355	1,4	4,3	996	0,014

*Рентгеноструктурные исследования выполнены с помощью порошкового дифрактометра D8 Advance, “Bruker”, и программного обеспечения Fityk с использованием аппроксимирующей функции Split Pearson 7 [42].

Одновременные изменения параметров ОКР и сужения D и G полос в спектрах КР по мере ТОМ говорят об увеличении однородности поверхностных графеновых слоев и снижении общего количества структурных дефектов, которые можно наблюдать непосредственно с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР). На рис. 6а и 6б приведены электронно-микроскопические снимки исходного и после ТОМ ($\beta = 78\%$) ТУ П145.

Частицы в исходном образце П145 в основном содержат искривленные короткие (до 3 нм) графеновые слои, которые имеют преимущественную сферическую ориентацию и равномерно заполняют сросшиеся круглые первичные частицы (диаметром от 20 до 35 нм) от центра до периферии. Частицы, подвергшиеся глубокому окислению (ТОМ с $\beta = 78\%$), заметно отличаются по форме поверхности от сферической. Ориентация сохранившихся и “разросшихся” слоев графенов внутри частиц после термоокисления остается условно параллельной поверхности, а графеновые пачки с короткими слоями практически отсутствуют. У этих частиц заметны только наиболее протяженные периферические графеновые плоскости, которые изогнуты и образуют вложенные слои (от 1 до 3) или оболочки на поверхности одной или сразу нескольких частиц. Такое объединение слоев, возможно, отвечает за снижение общего R всей массы частиц (порошка), когда подвижные π -электроны делокализованы в графеновых плоскостях с большой пространственной протяженностью, достигающей порядка радиуса частицы и более. Разросшиеся графеновые слои обладают практически полуметаллической проводимостью вдоль L_a . И электропроводность тем выше, чем более разветвленная вторичная структура (наибольшее число частиц в 3D-агрегате) у исходного ТУ (табл. 3). Так, электропроводность П145 после ТОМ выше, чем электропроводность П234 и П514 (рис. 2а, табл. 2).

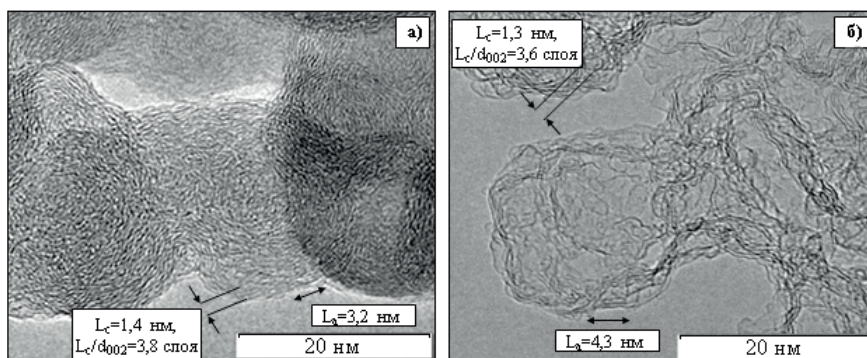


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки ТУ П145: (а) исходного и (б) после ТОМ ($\beta = 78\%$). ЭМ снимки получены с помощью микроскопа JEM-2100, “JEOL” [38].

На электронных снимках частиц ТУ до и после окисления (рис. 6) черными стрелками показаны параметры ОКР (L_c и L_a) и рассчитанные по ним количества слоев $n = L_c / d_{002}$. Оценка размеров сопоставленных структур на электронных микроснимках показывает их хорошее совпадение с размерами ОКР.

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Среди рассмотренных в настоящей главе воздействий термическая модификация (ТМ) наноуглеродных частиц имеет особое значение с точки зрения моделирования происходящих фундаментальных структурных изменений, возможности влияния на оптические, электрохимические и другие свойства, а также относительной простоты интерпретации результатов используемых методов.

Отличительным фактом при термической модификации частиц ТУ является немонотонный характер изменения R_h с повышением температуры (рис. 7а). До 1600°C происходит снижение величины R_h , а при дальнейшем повышении температуры модификации в диапазоне 1600–2800°C электросопротивление увеличивается до значений, превышающих R_h в исходном состоянии. Причем порошок ТУ П234 после ТМ при 1100–1600°C приближается к R_h исходной электропроводной марки ТУ П267-Э.

Изменение характера зависимости R_h от температуры ТМ сопровождается одновременным падением $S_{БЭТ}$ (рис. 7б), и область температур резкого снижения удельной площади поверхности частично перекрывается с областью температур ТМ, где R_h проходит через минимум. Чем выше коэффициент шероховатости частиц исходного ТУ, тем больше падение $S_{БЭТ}$ и менее глубокий минимум зависимости электропроводности от температуры модификации (рис. 7а и 7б). Фактически ТМ приводит к снижению количества микропор, которые являются дефектами микроструктуры, и с повышением температуры адсорбционная поверхность приближается к геометрической, которая практически равна поверхности $S_{БЭТ}$ частиц ТУ (табл. 3) после ТМ при максимальных температурах (2600–3000°C).

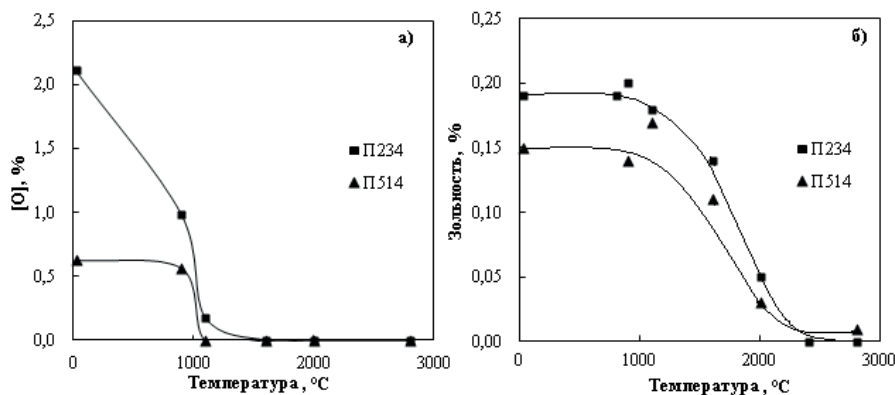


Рис. 7. Влияние температуры ТМ на электросопротивление (R_h) (а) и удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) (б) различных марок ТУ.

Максимальное приближение адсорбционной поверхности к геометрической после высокотемпературной обработки позволяет оценить среднеповерхностные диаметры (D_n) частиц технического углерода [49]. D_n частиц, используемых для исследования влияния модифицирующих воздействий и представленных в табл. 3 марок ТУ, кроме П514 ($D_n = 88$ нм), имеют раз-

меры в диапазоне 20–36 нм. При этом “сверхэлектропроводные” марки ТУ Printex ХЕ2-В и Ketjenblack ЕС-300, используемые для сравнения, имеют наименьший диаметр частиц (21 и 22 нм).

Таблица 3. Текстульные характеристики различных марок ТУ до и после ТМ

ТУ	T, °C	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$A_{\text{ДБФ}}$, см ³ /100г	$V_{\text{в}}$, см ³ /г	$D_{\text{в}}$, нм
П514	–	43	104	0,018	–
	2800	36	97	0,015	88
П234	–	102	102	0,044	–
	2800	85	96	0,034	35
N115	–	140	113	0,062	–
	3000	100	96	0,039	30
N121	–	118	131	0,051	–
	2700	106	116	0,043	28
ПО1*	–	389	205	0,184	–
	2600	125	196	0,051	24
ПО2*	–	538	198	0,256	–
	2600	156	187	0,065	20
ПО3*	–	738	202	0,333	–
	2600	132	140	0,054	24
П267-Э*	–	228	182	0,100	–
	2600	83	163	0,034	36
П145*	–	114	110	0,051	–
	2800	85	104	0,035	35
П161*	–	203	68	0,091	–
	2800	111	67	0,045	27
Printex ХЕ2-В	–	1074	380	0,453	–
	2700	137	232	0,055	22
Ketjenblack ЕС-300	–	996	374	0,418	–
	2700	143	268	0,058	21

*Технический углерод получен в условиях опытного производства ИПТУ СО РАН.

Кроме того, ТМ приводит к снижению адсорбционной поверхности частиц ТУ и делает минимальным влияние микропор не только на $S_{\text{БЭТ}}$, но и на абсорбцию ДБФ. Причем величина $A_{\text{ДБФ}}$ после ТМ будет в основном зависеть от степени разветвленности первичных агрегатов или числа частиц в этом же агрегате. Такой прием модификации позволяет оценить степени разветвленности первичных агрегатов при исследовании любых марок ТУ, в том числе с изначально высокой $S_{\text{БЭТ}}$, а также образцов ТУ неизвестного происхождения и прежде всего представляющих собой предмет “ноу-хау”. Например, “сверхэлектропроводные” марки ТУ Printex ХЕ2-В и Ketjenblack ЕС-300 обладают не только высокой $S_{\text{БЭТ}}$, но и наибольшей степенью разветвленности первичных агрегатов. Из печных марок ТУ ближе всех к ним по свойствам находятся ТУ ПО1 и ПО2 (табл. 3).

Высокотемпературное воздействие позволило установить раздельное влияние $A_{\text{ДФ}}$ и $S_{\text{БЭТ}}$ на электрохимические характеристики (R_p и C) технического углерода при минимальном влиянии удельной адсорбционной поверхности. На рис. 8а и 8б приведены результаты исследования влияния $A_{\text{ДФ}}$ на C и R_p различных марок ТУ после ТМ с показателями D_p и $S_{\text{БЭТ}}$ в узком диапазоне величин (24–35 нм и 85–137 м²/г соответственно).

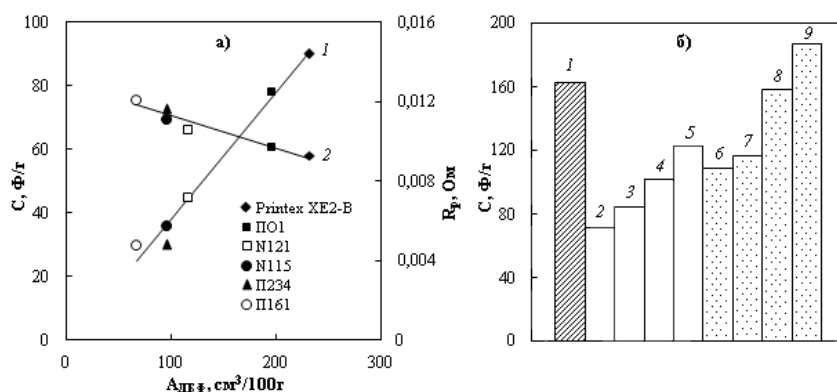


Рис. 8. а) Зависимость удельной емкости (C) электродов (1) и электросопротивления (R_p) (2) от абсорбции ДБФ ($A_{\text{ДФ}}$) ТУ после ТМ; б) удельная емкость электродов на основе различных марок ТУ: 1 – Printex XE2-B, 2 – N115, 3 – N115 ($\beta=20\%$), 4 – N115 ($\beta=40\%$), 5 – N115 ($\beta=60\%$), 7 – PO1 ($\beta=15\%$), 8 – PO1 ($\beta=30\%$), 9 – PO1 ($\beta=50\%$).

Степень разветвленности первичных агрегатов ТУ оказывает существенное влияние на C и R_p порошков ТУ. Это также наглядно иллюстрирует гистограмма, приведенная на рис. 8б, где сравниваются результаты электрохимических испытаний частиц ТУ N115 и опытного ТУ PO1 до и после ТОМ и “сверхэлектропроводного” ТУ Printex XE2-B. Показателей, сравнимых с показателями C для частиц ТУ Printex XE2-B, достигает и превосходит лишь опытный ТУ PO1 (начиная с $\beta = 30\%$), имеющий высокий исходный показатель $A_{\text{ДФ}}$. Для частиц ТУ N115, даже при степени ТОМ $\beta = 60\%$ со сравнительно высокими показателями $A_{\text{ДФ}}$ и $S_{\text{БЭТ}}$, величина C значительно ниже, чем у ТУ Printex XE2-B.

Прояснить причины немонотонного снижения электросопротивления и удельной адсорбционной поверхности по мере повышения температуры в диапазоне 800–3000°C позволяют исследования структурных изменений и химии поверхности термомодифицированного ТУ.

В результате ТМ частицы ТУ интенсивно теряют неразложившиеся углеводородные молекулы, функциональные кислородсодержащие группировки (происходит очистка поверхности), а также посторонние атомы в виде зольных примесей. Происходящие процессы наглядно демонстрируют зависимости, приведенные на рис. 9 [50].

Удаление с поверхности ТУ летучих компонентов, в том числе и кислородсодержащих, по-видимому, является одной из основных причин снижения R_p в диапазоне температур ТМ до 1600°C (рис. 7а). Вместе с функциональными группами в области 1000–2000°C происходит интенсивное удале-

ние других неуглеродных атомов (в основном в виде зольных примесей) и при ТМ выше 2400°C материал переходит в разряд особо чистых (рис. 9б).

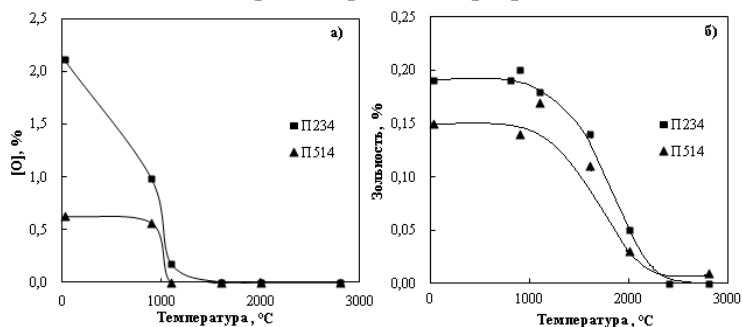


Рис. 9. Влияние температуры ТМ на содержание кислорода [O] (а) и зольность (б) различных марок ТУ.

Одновременно происходят структурные изменения, фиксируемые различными методами анализа. Причем метод спектроскопии КР, по сравнению с другими методами анализа, позволяет получать больше всего качественной и количественной информации о происходящих структурных изменениях при термогазохимической модификации ТУ.

Независимо от длины волны возбуждения КР лазером с $\lambda = 1064$ или 633 нм при ТМ ТУ до 2000°C происходят характерные изменения в параметрах полос D и G: интенсивное сужение пиков и разнонаправленные смещения их положений (табл. 4).

Таблица 4. Параметры спектров КР (при разных λ) ТУ до и после ТМ

ТУ	T, °C	D полоса		G полоса		G' полоса	
		ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}	ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}	ω , см^{-1}	FWHM, см^{-1}
П234 ($\lambda = 1064$ нм)	—	1294	247	1582	141	—	—
	1100	1303	206	1581	111	—	—
	1600	1289	114	1598	64	—	—
	2000	1288	54	1603	39	2562	74
	2400	1288	48	1602	34	2564	55
	2800	1289	43	1603	35	2565	56
П234 ($\lambda = 633$ нм)	—	1328	303	1584	84	—	—
	1100	1329	231	1588	85	—	—
	1600	1327	95	1592	70	2653	147
	2000	1326	57	1584	62	2647	65
	2400	1328	44	1581	49	2649	61
	2800	1329	43	1581	45	2652	57
Printex XE2-B ($\lambda = 633$ нм)	—	1314	147	1588	67	2627	249
	1100	1321	142	1591	73	2636	250
	1600	1321	87	1589	69	2634	131
	2000	1324	53	1588	62	2638	74
	2400	1323	39	1577	43	2642	54
	2700	1333	34	1584	32	2656	49

Положение полосы G – фононной моды двумерного кристалла графена практически не зависит от длины волны и от типа немодифицированных образцов ТУ: максимум полосы G находится внутри интервала $1579\text{--}1588\text{ см}^{-1}$ (табл. 1 и 4). При этом частоту ω_G из этого интервала можно рассматривать как реперную точку при анализе результатов различных воздействий на кластеры графенов, составляющие частицы ТУ. В то же время позиция пика D у исходного ТУ П234 сильно зависит от длины волны возбуждения: 1294 см^{-1} для 1064 нм и 1328 см^{-1} на длине волны 633 нм .

Для всех марок ТУ положения ω_D также отличаются незначительно (табл. 1 и 4) и сдвиг становится заметным только после максимальных ТОМ или ТМ. Величина ω_D полосы D полностью симметричного колебания атомов углерода в ароматическом кольце, зависящая от того, какому воздействию подвергнуты атомы в узлах колец и насколько сдвинуты они от равновесного положения, характерного для плоскостей идеального графита, определяется только дефектами этих ароматических колец. Поскольку частота ω_D , например, в графите связана с движениями электронов вблизи особых точек K и K' в двумерной зоне Бриллюэна, то она может служить “индикатором” ширины запрещенной зоны между валентной областью и областью проводимости, т.е. она графитового типа – с нулевой запрещенной зоной, или отлична от нуля и соответствует кристаллиту из нескольких “плохо” ориентированных листов графена. Положение частоты ω_D вместе с FWHM_D и I_D являются достаточно чувствительными к изменениям под действием термогазохимических обработок, и комплекс этих параметров целесообразно также использовать для оценки электрохимической активности частиц ТУ или композитов на их основе.

При термической модификации частиц ТУ П234 позиция пика G (ω_G при $\lambda = 633\text{ нм}$) коррелирует с изменениями величины R (табл. 4, рис. 7а). Причем корреляция соблюдается для всех измеренных R независимо от давления сжатия порошков (до 180 атм). До температуры 1100°C происходит уменьшение R и пик G перемещается в коротковолновую сторону, после 1600°C растет R, а пик смещается в длинноволновую сторону. Под действием температуры в интервалах $800\text{--}1100^\circ\text{C}$, $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$, $1600\text{--}2800^\circ\text{C}$ происходят изменения в размерах, кривизне и числе слоев графенов в кристаллитах. Такие изменения могут иметь разные знаки и вызывать перестройку электронной конфигурации графеновых слоев и их энергетических зон, появление или исчезновение запрещенных зон между областью проводимости и валентной зоной, изменение концентрации потенциальных носителей зарядов при сдвигах уровней Ферми в ту или иную зону на доли электрон-вольта. Например, при термическом воздействии в диапазоне от 800 до $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$ не исключено развитие “полуметаллического” типа проводимости: сдвиги уровней Ферми из “запрещенной” в зону проводимости выше её нижнего края при уменьшении ширины запрещенной зоны до нулевых значений. Далее с ростом температуры ТМ до $2700\text{--}2800^\circ\text{C}$ возможно устанавливается “полупроводниковый” тип (с ненулевой “запрещенной” зоной). Высокие давления при сжатии порошков в процессе измерения R_p практически нивелируют влияние числа контактов – они не вносят заметного вклада в R_p порошков, которое

определяется, в основном, микроструктурой частиц. При значительных перестройках электронной структуры графеновых слоев после ТМ при высоких температурах сильно меняется взаимодействие фононов и электронов, которое отражается в изменении положения основной полосы G при возбуждении КР спектров. При термоокислительной модификации также наблюдается взаимосвязь между электросопротивлением образцов ТУ и положением пика G в спектрах КР.

Общим характерным изменением полос D и G в спектрах КР всех марок ТУ после термообработки в диапазоне от 1100 до 2800°C (табл. 4, рис. 10а и 12д) является их интенсивное сужение (в несколько раз), причем FWHM этих полос существенно меньше, чем после ТОМ.

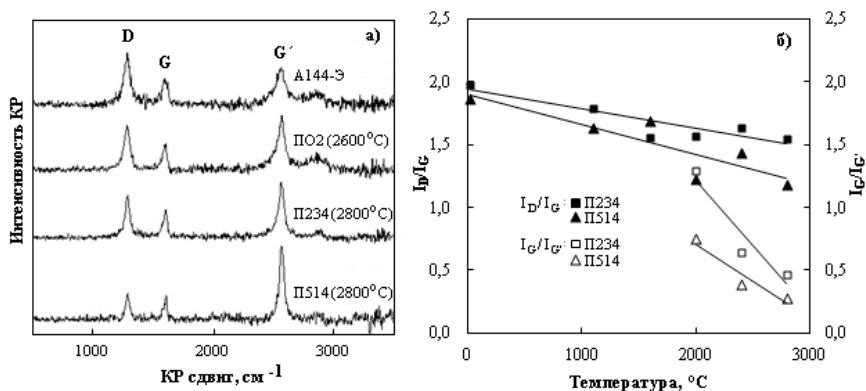


Рис. 10. а) Спектры КР ($\lambda = 1064$ нм) ацетиленового ТУ (А144-Э) и ТУ после ТМ; б) влияние температуры ТМ на отношение интенсивностей полос D, G и G' спектров КР различных марок ТУ при $\lambda = 1064$ нм.

Наименьшими величинами FWHM_D и FWHM_G в результате ТМ обладают “сверхэлектропроводные” марки ТУ (например, Printex XE2-B). Происходит активное перераспределение интенсивностей полос D и G и с повышением температуры отношение интенсивностей I_D/I_G приобретает аналогичный вид, что и зависимость I_D/I_G от степени термоокисления (рис. 5а и 10б).

После ТМ серийных печных марок ТУ при температурах 1600–2000°C и выше серийных печных марок ТУ в спектрах КР при возбуждении лазером с $\lambda = 1064$ и 633 нм появляется третья интенсивная полоса в коротковолновой области – полоса G' (рис. 10а), где, как отмечалось выше, были заметны слабые широкие полосы при высоких степенях ТОМ (рис. 4б). Причем, если при возбуждении в инфракрасной области ($\lambda = 1064$ нм) новая полоса имеет заметный сигнал только после ТМ при 2000°C, то в видимом диапазоне ($\lambda = 633$ нм) новая полоса уже заметна после ТМ при 1600°C (табл. 4). Для “сверхэлектропроводной” марки ТУ Printex XE2-B резкое усиление интенсивности полосы G' также установлено ($\lambda = 633$ нм) при 1600°C. Картина полученных спектров характерна для всех марок, прошедших высокотемпературную обработку, независимо от “степени шероховатости” или адсорбционной поверхности (рис. 10а).

Отношение интенсивностей полос G и G' ($I_G/I_{G'}$ или I_G/I_G), по которому принято оценивать число графеновых слоев, в том числе в углеродных нанотрубках [51–53] или степень совершенства графенового слоя [54], с повышением температуры снижается сильнее, чем отношение I_D/I_G (рис. 10б). При этом величина этого отношения также зависит от длины волны возбуждения КР. Аналогичное увеличение интенсивности полосы G' было также отмечено в работах [14, 55] при термическом воздействии на другие наноуглеродные материалы. Наличие или отсутствие полосы G', наряду с положением $\omega_{G'}$ и относительной интенсивностью $I_G/I_{G'}$, позволяют судить о существенных изменениях в структуре и свойствах ТУ, а также о температурных условиях синтеза или дополнительной термической модификации ТУ любых серийных марок. Например, сравнивая $I_G/I_{G'}$ ацетиленового ТУ А144-Э ($I_G/I_{G'} = 0,74$) с аналогичным отношением для ТУ П234 (1,29–0,64), можно утверждать, что ТУ А144-Э получен при температуре в диапазоне 2000–2400°C.

Результаты исследования порошков ТУ до и после ТМ методом РСА приведены на рис. 11 и демонстрируют скачкообразное изменение параметров ОКР (d_{002} , L_a и L_c) от температуры ТМ в диапазоне ТМ 1100–2000°C. При этом, следует отметить, что именно в указанном диапазоне температур наблюдаются заметные изменения функциональных свойств и микроструктурные эффекты, которые подтверждают и другие методы исследования. В отличие от ТОМ при ТМ происходит изменение не только L_a и d_{002} , но и параметра L_c .

При ТМ выше 1600°C, благодаря возрастающей с температурой подвижности атомов углерода, происходит постепенная трансформация размеров графеновых упаковок и “залечивание” дефектов структуры: снижается количество щелевидных пор (рост L_c), начинается укрупнение базальных поверхностей в упаковках (рост L_a), повышается степень трехмерного упорядочения (снижение d_{002}). При максимальных температурах ТМ упаковки графенов укрупняются до размеров, которые ограничены диаметром частиц, а также конечным количеством неупорядоченных атомов углерода, израсходованных на трансформацию.

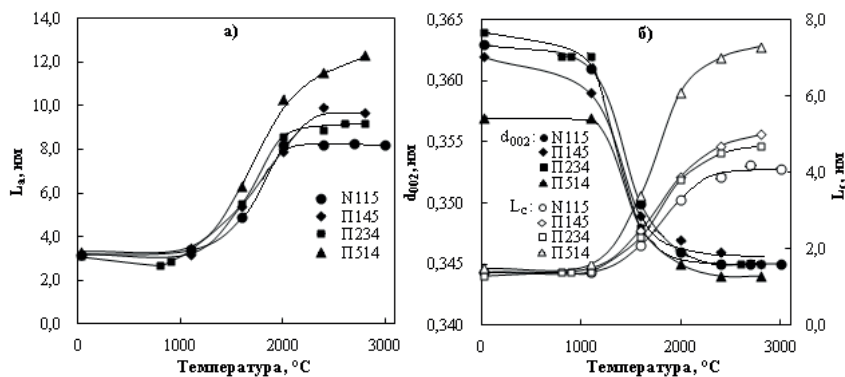


Рис. 11. Влияние температуры ТМ на параметры ОКР частиц ТУ: L_a (а) и d_{002} , L_c (б).

Однако для более глубокого понимания происходящих явлений опираться только на один – два метода анализа недостаточно. Только комплексное исследование с применением нескольких методов позволяет получить информацию о наноуглеродном объекте в результате его ТОМ или ТМ.

Это наглядно подтверждают результаты исследования частиц ТУ по мере ТМ с помощью ПЭМВР и спектроскопии КР. Изображения частиц на электронно-микроскопических снимках (рис. 12 а-г) демонстрируют, что окончательное формирование числа приповерхностных слоев происходит фактически при температуре 2000°C. При температурах выше 2000°C слои выпрямляются, формируя замкнутые оболочки, параллельные поверхности частиц в виде многоугольников. Наблюдаемая картина сопровождается качественным и количественным изменением спектров КР (рис. 12д). Кроме того, размеры L_c и L_a , полученные по данным РСА (рис. 11) также, как и при ТОМ, в целом согласуются с оценкой длин и толщин слоев на электронно-микроскопическом снимке (рис. 12г).

Для всех без исключения марок ТУ ширина полосы G' в спектрах по мере роста температуры ТМ значительно уменьшается (табл. 4, рис. 12д). Однако, учитывая данные РСА и ПЭМВР об увеличении числа слоев в оболочках частиц, согласно [56] следовало ожидать уширения G' полосы, наблюдаемого при съемках графенов с возрастающим числом слоев в пачке (например, от 1 до 4 или многослойных). По всей видимости, это противоречие обусловлено особенностью надмолекулярного строения ТУ и прояснится в последующих исследованиях характера изменения FWHM полосы G' других наноуглеродных объектов в результате высокотемпературной обработки.

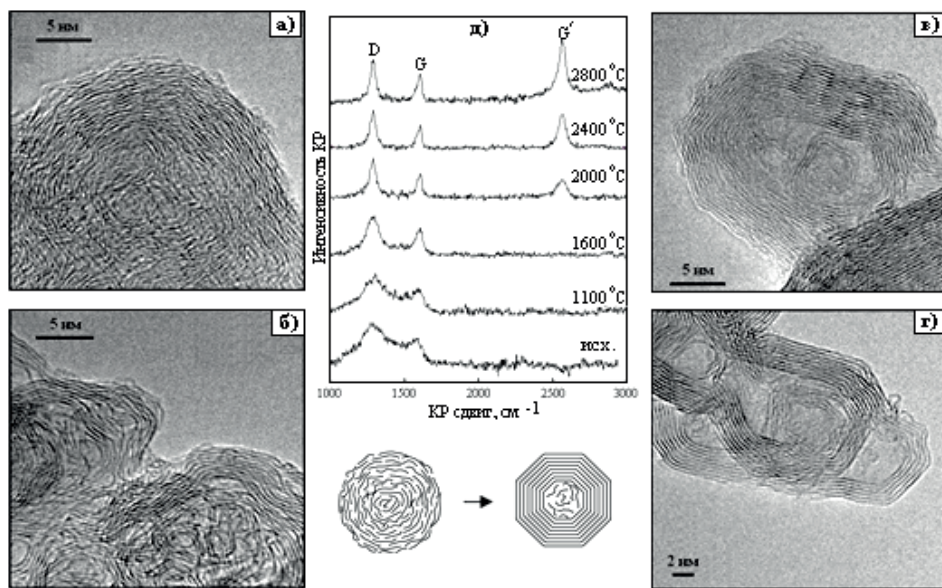


Рис. 12. Электронно-микроскопические снимки частиц ТУ П234 после ТМ при температурах 1100°C (а), 1600°C (б), 2000°C (в), 2800°C (г) и их спектры КР при $\lambda = 1064$ нм (д).

Важно отметить, что рост интенсивности полосы G' при ТМ совпадает с началом повышения R порошка, измеряемого объемным методом. Слабый сигнал моды G' в порошках ТУ, прошедших ТМ до 1600°C или низких степенях ТОМ, приводит к заключению, что слои, имеющие радиус изгиба, а также отклонения от параллельности друг к другу (рис. 12а,б), не дают фоновую моду с частотой, соответствующей полосе G' или она имеет низкую интенсивность. В то же время, в одиночном бездефектном и не напряженном другими слоями листе графена эта мода проявлена, и её максимум расположен на 2685 см^{-1} при возбуждении светом 514 нм и смещается в коротковолновую сторону при увеличении числа слоев. А двулистный графен на длине 633 нм показывает максимум G' на 2650 см^{-1} [56]. В частицах ТУ П234 такое положение максимум G' имеет после температуры обработки выше 2000°C (табл. 4).

Рассмотренная связь размеров и кривизны графеновых плоскостей с R частиц ТУ и параметрами их КР спектров, обсуждаемая также в [38], говорит о важности учета изменений всех размеров (d_{002} , L_c и L_a , а также хиральностей) кристаллических кластеров из графенов при ТМ и электронных свойств упаковок графеновых слоев и конфигурации их кромок, которые изменяются с укладкой, порядком и количеством слоев и влияют на физические свойства ТУ.

Методом ЭПР получены дополнительные сведения об электронных свойствах и их взаимосвязи со структурой частиц ТУ до и после ТМ. Спектры ЭПР ТУ регистрировали в толуоле при комнатной температуре (293K) и при температуре жидкого азота (77K). С повышением температуры ТМ размытые сигналы ЭПР исходных ТУ, аналогичные сигналам ТУ после ТОМ [37], трансформируются в узкие, с увеличивающейся амплитудой, синглеты (рис. 13а).

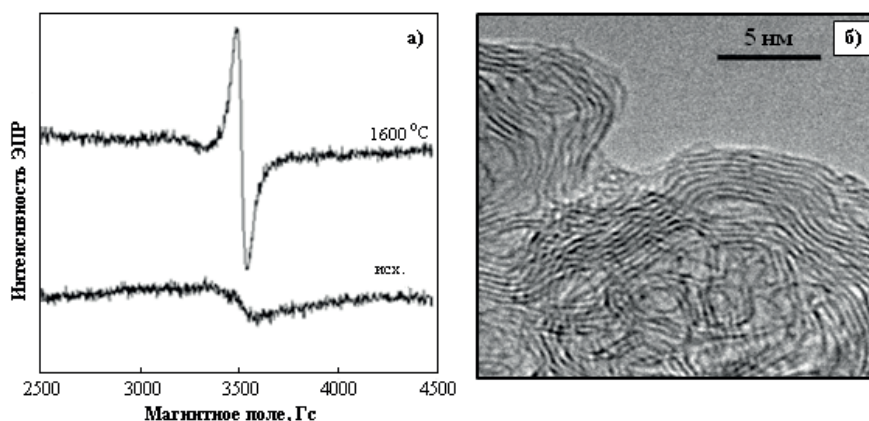


Рис. 13. а) ЭПР спектры ($T = 293\text{K}$) частиц ТУ П234 до и после ТМ при 1600°C ; б) электронно-микроскопический снимок частиц ТУ П234 после ТМ при $T = 1600^\circ\text{C}$. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра EMX-plus, "Bruker", в диапазоне $2000\text{--}5000\text{ Гс}$.

Синглетный сигнал ТУ П234 при ТМ с температурой 1600°C с шириной линии $\Delta H = 52\text{--}56$ Гс (как у углеродных пиролитических пленок [37]), который наблюдается при температуре 293К и не исчезающий при 77К (табл. 5), возможно связан с неспаренными электронами в сложных органических радикалах. Образование таких протяженных радикалов, достигающих размеров порядка L_a , наиболее вероятен в приповерхностных зонах, где с термообработкой появляются графеновые сетки именно таких размеров, хорошо заметные на электронно-микроскопических снимках (рис. 13б).

При анализе ЭПР сигналов ТУ П234 и П514 после ТМ при температуре 1600°C, измеренных в жидком азоте, установлено наличие максимума в ширине синглетной линии (табл. 5). Результаты ЭПР диагностики, отраженные на рис. 14, демонстрируют максимум ширины сигнала ЭПР при 77 К и уменьшение g-фактора, приближающегося к значению для свободного электрона g_0 , где $g_0 = 2,002319$, а $\Delta g = g - g_0$. Скорее всего носителями тока в частицах ТУ после ТМ при температуре 1600°C, имеющих минимальные значения R (рис. 7а), являются делокализованные обитые “свободные” π -электроны.

Таблица 5. Параметры спектров ЭПР различных марок ТУ до и после ТМ.

Т, °С	Ширина пика, Гс				g-фактор			
	Т=77К		Т=293К		Т=77К		Т=293К	
	1	2	1	2	1	2	1	2
–	7	не опред.	640	168	2,0014	не опред.	2,0070	2,0006
1100	4	не опред.	277	73	2,0009	не опред.	2,1390	2,0340
1600	56	42	52	47	2,0010	2,0009	2,0020	2,0028
2000	11	6	12	6	2,0028	2,0066	2,0030	2,0061
2400	8	7	8,8	8	2,0046	2,0068	2,0055	2,0078
2800	16	18	20	16	2,0055	2,0073	2,0050	2,0084

1 – ТУ П234; 2 – ТУ П514

При температурах выше 2000°C ($\Delta g > 0$) с объединением графеновых листов на всей поверхности частиц возникают локализованные спиновые центры в обширных графеновых сетках, имеющих общую систему π -электронных состояний (возможно на краях типа “зиг-заг”, других дефектах) и дающих вклад в поглощение ЭПР сигнала и, возможно, связанных со слабым ростом электросопротивления R. Неспаренные спиновые центры слабо взаимодействуют с протонами и ядрами графеновых сеток и поэтому сверхтонкая структура ЭПР сигнала не разрешена.

При получении сигнала ЭПР ТУ после ТМ при комнатной температуре наблюдается почти монотонное уменьшение ширины линии от 640 до 20 Гс и максимум отсутствует. Широкие линии ТУ после ТМ до 1600°C при 293К ($\Delta g < 0$, табл. 5), по всей видимости, обусловлены спин-спиновым взаимодействием парамагнитных электронов, принадлежащих множеству кристаллитов, хаотически распределенных в самой частице ТУ, когда происходит усреднение всех моментов локализованных спиновых центров по всем направлениям ориентации графеновых упаковок. Кроме того, уши-

рение линии может быть вызвано также спин-спиновым взаимодействием с атомами кислорода, присутствующими на поверхности частиц ТУ в составе функциональных кислородсодержащих групп (рис. 9а).

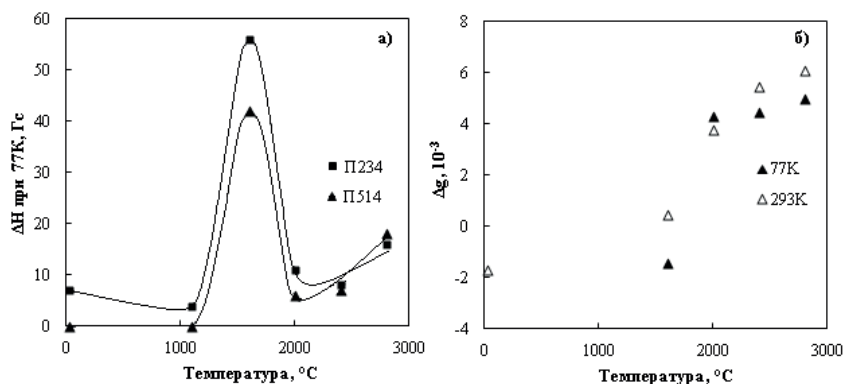


Рис. 14. Влияние температуры ТМ на параметры спектров ЭПР: а) ширину линии (ΔH) при 77K различных марок ТУ; б) Δg при 77K и 293K ТУ П514 после ТМ.

Применение ЭПР позволяет получить данные, указывающие на возможные изменения механизма электропроводности от “полупроводникового” по типу “p” или “n” к “полуметаллическому” в зависимости от температуры термообработки. Раскрыть детально, как это происходит, позволит дальнейшая конкретизация структурных изменений, соответствующий подбор других углеродных наноматериалов и условий термогазохимической модификации.

Термоокислительная модификация термообработанных частиц ТУ. Полученные зависимости функциональных свойств и структурных параметров частиц ТУ от условий ТОМ и ТМ обозначили актуальность исследований комбинированного воздействия водяного пара на предварительно термомодифицированные порошки ТУ. Установлено, что падение удельной поверхности предварительно термообработанных марок ТУ при термоокислении происходит в интервале температур от 1100 до 1600°C (рис. 15а).

После ТМ 1600°C активность поверхности частиц ТУ по отношению к окислителю достигает минимума и заметно не изменяется до температуры 2800°C. Поверхность при одних и тех же степенях окисления (25 и 50%) заметно снижается и при дальнейшем повышении температуры кривая, отражающая зависимость $S_{\text{БЭТ}}$ от температуры предварительной ТМ, становится подобной кривым на рис. 7б для “шероховатых” ТУ (ПО2 и ПО3) и “сверхэлектропроводного” Printex XE2-B. Температурный диапазон наблюдаемых резких изменений $S_{\text{БЭТ}}$ как при ТМ после ТОМ (в том числе в результате их синтеза), так и при ТОМ после ТМ практически одинаковый.

Снижение скорости окисления при комбинированной обработке так же, как и для ТОМ немодифицированного ТУ, связано со снижением доли “менее упорядоченного” углерода. Начиная с 1600°C, существенно возрастает интенсивность перестройки микроструктуры: начинают формироваться многоугольные

частицы с более протяженными графеновыми слоями (рис. 11 и 12), и изменяется отношение площадей “планарных” и “краевых” атомов углерода.

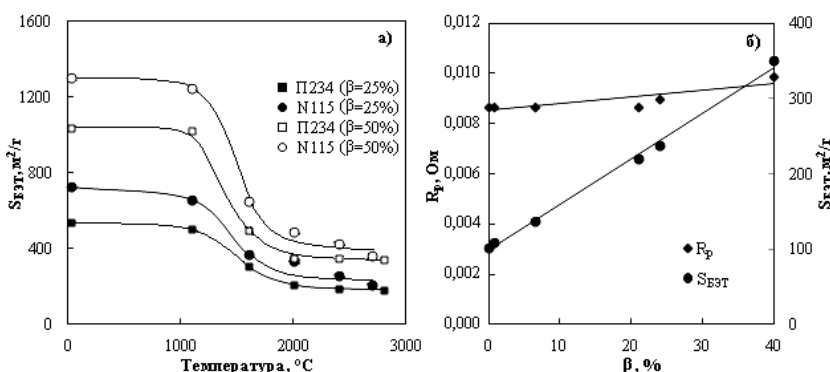


Рис. 15. а) Влияние температуры предварительной ТМ ТУ N115 и P234 на удельную поверхность (S_{BET}) при последующей ТОМ; б) влияние ТОМ на электросопротивление (R_p) и удельную поверхность (S_{BET}) ТУ N115 после ТМ при $T = 3000^{\circ}C$.

Что касается R , то комбинированная обработка ТУ, в отличие от первичной ТОМ (рис. 2а), несмотря на увеличение поверхности, приводит к обратному эффекту – некоторому увеличению R_p (рис. 15б).

В этой связи обращают на себя внимание закономерности изменения микроструктуры частиц ТУ N115, прошедших ТМ при температуре $3000^{\circ}C$ и последующую ТОМ. Происходит перераспределение интенсивностей D , G и G' полос спектров КР и их отношений I_D/I_G и $I_G/I_{G'}$ (рис. 16).

При этом отношение I_D/I_G имеет обратную зависимость от степени окисления β (рис. 16б) и отличается от тенденций изменений аналогичных отношений для термоокисленного ТУ N115 без дополнительной ТМ (приведенную на этом же рисунке) и для термообработанных марок ТУ в зависимости от повышения температуры (рис. 10б).

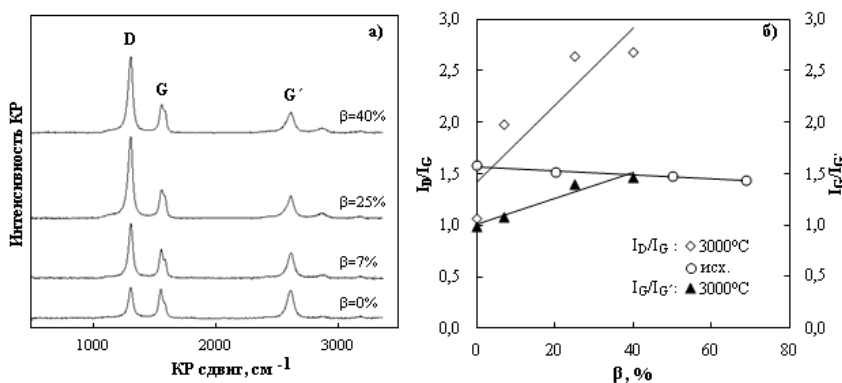


Рис. 16. а) Спектры КР ($\lambda = 633$ нм) ТУ N115 после ТМ при $T = 3000^{\circ}C$ и последующей ТОМ; б) влияние ТОМ (β , %) на отношение интенсивностей полос D , G и G' спектров КР частиц ТУ N115 до и после ТМ при $T = 3000^{\circ}C$.

Наблюдаемое изменение отношения I_D/I_G (табл. 6) для термоокисленного ТУ после ТМ при температуре 3000°C одновременно сопровождается изменением размеров ОКР, и, в соответствии, с эмпирической зависимостью [57] это отношение изменяется обратно пропорционально размеру кристаллита L_a :

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$$

Происходит уменьшение L_a (табл. 6) и, следовательно, рост этого отношения.

ГАЗОТЕРМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ

Формирование новой фазы в виде пироуглеродных отложений (ПУ) на поверхности частиц ТУ N115 после ТМ при 3000°C при газотермическом модифицировании (ГТМ) также приводит к аналогичному (как и в случае с термоокислением) перераспределению интенсивности сигналов D, G и G'. Растет мода D и снижаются моды G и G'. Это наглядно демонстрируют спектры КР, отношение интенсивностей их пиков и рентгеноструктурные параметры по мере формирования ПУ отложений [39] (рис. 17а и табл.6). Причем при степени ГТМ до $\alpha = 100\%$ интенсивность моды G' снижается до минимума и на спектре становится едва заметной.

Таблица 6. Отношения интенсивностей полос D, G и G' спектров КР ($\lambda = 633$ нм), рентгеноструктурные параметры, удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), электросопротивление (R_p) частиц ТУ N115 после ТМ ($T = 3000^\circ\text{C}$) с последующими ТОМ и ГТМ

$\alpha^*, \%$	$\beta, \%$	I_D/I_G	$I_G/I_{G'}$	$d_{002}, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$R_p, \text{Ом}$
—	—	1,07	0,99	0,345	4,1	8,2	100	0,0087
—	7	1,98	1,09	0,345	4,2	8,3	138	0,0087
—	25	2,64	1,40	0,345	4,1	8,2	238	0,0090
—	40	2,68	1,47	0,345	3,6	7,4	309	0,0099
25	—	1,14	1,41	0,345	4,2	8,2	82	0,0074
50	—	1,16	1,48	0,346	4,2	8,3	67	0,0067
100	—	1,50	7,82	0,347	3,8	7,0	33	0,0059
100	25	1,27	2,30	0,346	4,2	7,7	185	0,0068
100	50	1,28	1,22	0,345	4,3	9,4	132	0,0077

* α – степень ГТМ (относительный прирост массы единицы объема материала).

Однако термоокисление композита в парах воды полностью восстанавливает исходную картину спектра ТУ ТМ до отложения ПУ слоев (рис. 17б). Вследствие существенных различий в микроструктуре (различного отношения “планарных” и “краевых” атомов углерода) и соответственно реакционной способности ТМ N115 и ПУ покрытий, последние уже при степени ТОМ $\beta = 50\%$ практически перестают оказывать влияния на картину спектра КР. Очевидно, микроструктура пироуглеродной фазы менее совершенна (меньше размеры ОКР и больше межслоевое расстояние), чем структура ТУ N115 после ТМ.

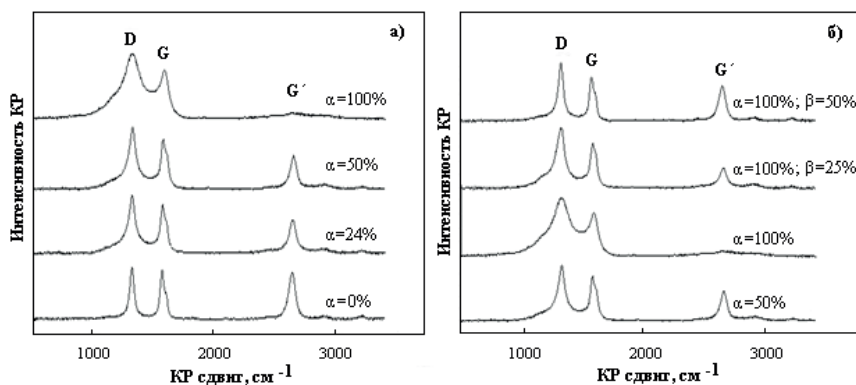


Рис. 17. Спектры КР ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ N115 после ТМ при $T = 3000^\circ\text{C}$ и последующей ГТМ при термическом разложении пропан-бутановой фракции нефтепереработки (а) и последующей ТОМ водяным паром при $T=900^\circ\text{C}$ (б) соответственно.

При формировании ПУ фазы на частицах ТУ N115 до термообработки такой картины не наблюдается (рис. 18а, табл. 7). Происходит перераспределение структур, отвечающих за наличие пиков D и G, с увеличением интенсивности пика G. В отличие от исходного ТУ уже при степени ГТМ $\alpha = 20\%$ появляются сигналы G' (табл. 7), увеличиваются размеры ОКР (L_a и L_c) и снижается d_{002} (рис.18б).

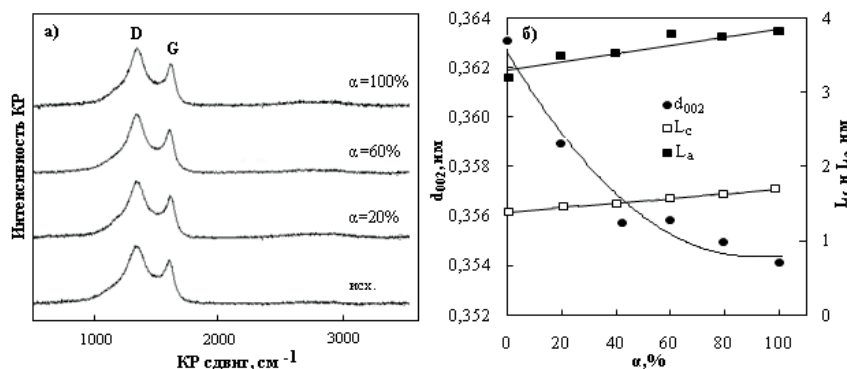
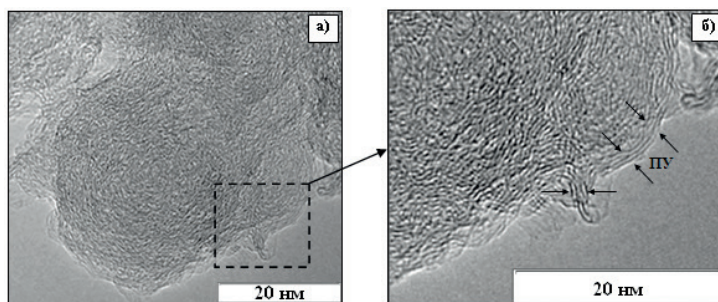


Рис. 18. а) Спектры КР ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ N115 до и после ГТМ; б) влияние ГТМ ($\alpha, \%$) на рентгеноструктурные параметры частиц ТУ N115.

Различия в структуре ПУ отложений в виде графитоподобных слоев низкотемпературного пироуглерода ($T = 900^\circ\text{C}$) и частиц исходного ТУ наглядно демонстрируют электронно-микроскопические снимки, полученные с помощью ПЭМВР (рис.19). В целом, полученная картина показывает, что структура ПУ отложений занимает промежуточное положение между структурами ТУ до и после высокотемпературного воздействия.

Таблица 7. Изменения параметров полос спектров КР ($\lambda = 633\text{nm}$) частиц ТУ N115 до и после ГТМ и ТОМ.

α , %	β , %	D полоса		G полоса		G' полоса	
		ω, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	ω, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	ω, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}
—	—	1321	257	1579	83	—	—
20	—	1328	229	1593	81	2626	286
	25	1316	203	1588	71	2616	233
	50	1315	177	1593	62	2585	260
	75	1311	157	1592	59	2609	273
100	—	1328	213	1595	79	2616	265
	25	1316	163	1590	66	2653	267
	50	1317	151	1596	60	2628	273
	75	1313	135	1594	54	2612	254

Рис. 19. а) Электронно-микроскопический снимок частиц ТУ П234 после ГТМ ($\alpha = 30\%$); б) увеличенный вид области, обозначенной пунктиром на рис. 19а. Видны слои ПУ.

Наличие слоев ПУ на поверхности ТУ приводит к появлению моды G' и, по мере окисления композита водяным паром, интенсивность этого сигнала, как и для исходного ТУ, продолжает усиливаться. И это происходит при более низких степенях окисления, чем при ТОМ исходного ТУ. Чем выше степень отложения ПУ, тем в большей мере это способствует усилению сигнала моды G' по мере ТОМ (табл. 7, рис. 20а).

Фактически газотермическое модифицирование, также как и ТМ, оказывает существенное влияние как на изменение микроструктуры, так и на изменение различных свойств ТУ. Благодаря более совершенной микроструктуре ПУ отложений по сравнению с исходным ТУ и возникновению новых контактов между агрегатами, резкое снижение $S_{\text{БЭТ}}$ при ГТМ сопровождается постепенным увеличением электропроводимости порошка ТУ (рис. 21а и б). Например, для “сверхэлектропроводной” марки ТУ Printex ХЕ2-В при снижении $S_{\text{БЭТ}}$ с 1074 до 95 м²/г величина R_p постепенно снижается и независимо от степени покрытия (в диапазоне α от 25 до 140 %) становится ниже величины исходного ТУ.

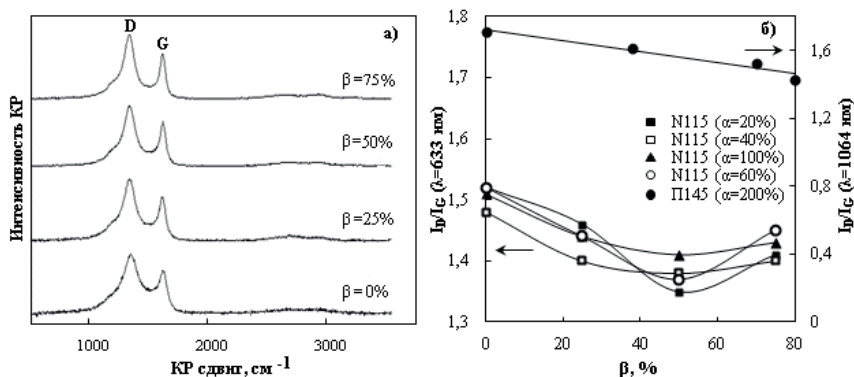


Рис. 20. а) Спектры КР ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ N115 после ГТМ ($\alpha = 100\%$) и последующей ТОМ; б) влияние ТОМ (β , %) на отношения интенсивностей полос D и G в спектрах КР ($\lambda = 633$ нм) частиц ТУ N115 с различными степенями ГТМ и в спектрах КР ($\lambda = 1064$ нм) частиц ТУ П145 после ГТМ при $\alpha = 200\%$.

При термоокислении водяным паром модифицированного ТУ вновь сформированная углеродная фаза продолжает оказывать влияние на свойства конечного продукта. Увеличение количества новой фазы приводит к заметному снижению удельной поверхности композиционного материала в результате последующей ТОМ (рис. 22а).

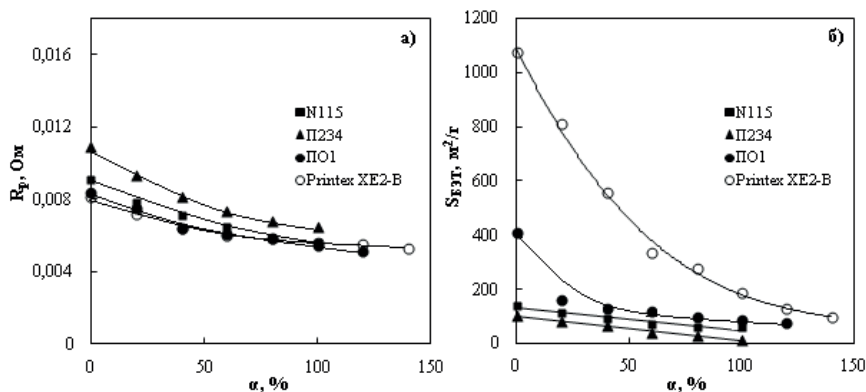


Рис. 21. Влияние ГТМ (α , %) на: а) электросопротивление (R_p) и б) удельную поверхность (S_{BET}) различных марок ТУ.

При степени ТОМ $\beta = 75\%$ удельная поверхность (S_{BET}) композита с $\alpha = 100\%$ становится в 1,6 раза меньше, чем для композита с $\alpha = 20\%$. Кроме того характер зависимости отношения интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) в спектрах КР частиц ТУ после ГТМ от степени последующей ТОМ (β , %) при различных соотношениях массовых долей двух фаз (ПУ/ТУ) так же не одинаков (рис. 20б). При ПУ/ТУ < 1 зависимость отношения I_D/I_G от β проходит через минимум и по мере достижения ПУ/ТУ ≥ 1 ход этой зависимости приближается к линейному. На рис. 20б приведены зависимости I_D/I_G ($\lambda = 1064$ нм) от β для композита, полученного на основе ТУ П145 и ПУ

при $ПУ/ТУ = 2,06$, и зависимости I_D/I_G ($\lambda = 633$ нм) от β для композитов на основе ТУ N115 при $ПУ/ТУ$ от 0,2 до 1,0.

По мере формирования новой фазы и последующего термоокисления происходят неоднозначные изменения и с электропроводностью (R_p) порошков ТУ (рис. 226). Если при ГТМ частиц ТУ N115 до $\alpha = 60\%$ с повышением степени ТОМ происходит синхронное увеличение электропроводности порошков и повторяется аналогичная зависимость для исходного ТУ, то при больших величинах α эта тенденция меняется на противоположную (происходит увеличение R_p до 1,5 раз).

Качественное состояние вновь образуемого композиционного материала (переход от дисперсной системы к монолитному образованию), по всей видимости, оказывает влияние на разнонаправленный характер этих изменений. До степени ГТМ $\alpha = 60\%$ пиролитический углерод, равномерно покрывая частицы исходных агрегатов ТУ, практически не образует прочных связующих «мостиков» между самими агрегатами: композит сохраняет свойства нанодисперсного порошка. Дальнейшее ГТМ сопровождается существенным изменением свойств и приводит к смене механизма электропроводности столбика порошка при измерении R_p вновь формируемого композиционного материала.

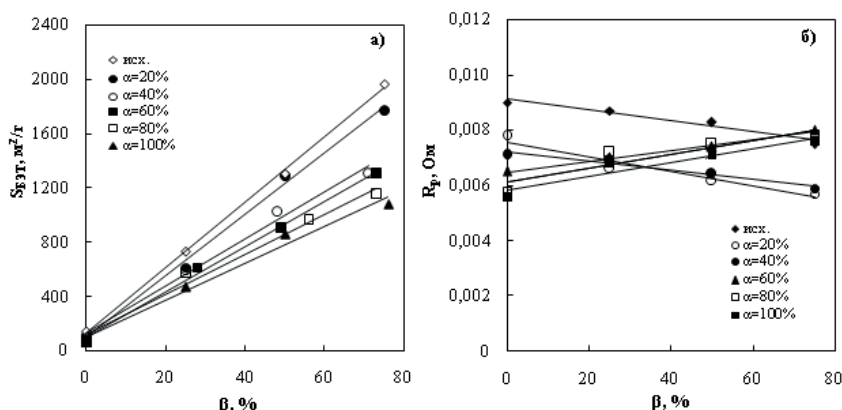


Рис. 22. Влияние ТОМ (β , %) на удельную поверхность (S_{BET}) (а) и электросопротивление (R_p) (б) частиц ТУ N115 до и после ГТМ.

Заметное влияние газотермическое воздействие оказывает на электрохимические характеристики исследуемых композитов в составе электрода ячейки суперконденсатора двойного электрического слоя (рис. 23). Если для исходного ТУ по мере термоокисления удельная емкость (C) увеличивается (рис. 36) и имеет максимальные величины для ТУ с наибольшей S_{BET} , то после ГТМ на эту зависимость оказывает влияние не только степень ТОМ, но и количество вновь формируемой фазы. Удельная емкость электрода увеличивается не только с повышением степени ТОМ, но и с количеством новой фазы в диапазоне α от 20 до 100 % (рис. 23). При этом модифицированный ТУ с максимальной степенью ГТМ $\alpha = 100\%$ при сравнимых степенях ТОМ обладает наилучшими характеристиками.

Величина удельной емкости электродов на основе композита с $\alpha = 100\%$ и поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 1200 \text{ м}^2/\text{г}$ превышает характеристики электродов не только на основе ТУ до и после ГТМ (при меньших α и больших $S_{\text{БЭТ}}$), но и величину C для электродов на основе активного угля DLS Supra 30 с $S_{\text{БЭТ}} = 1590 \text{ м}^2/\text{г}$, широко используемого в зарубежной практике (рис. 23б).

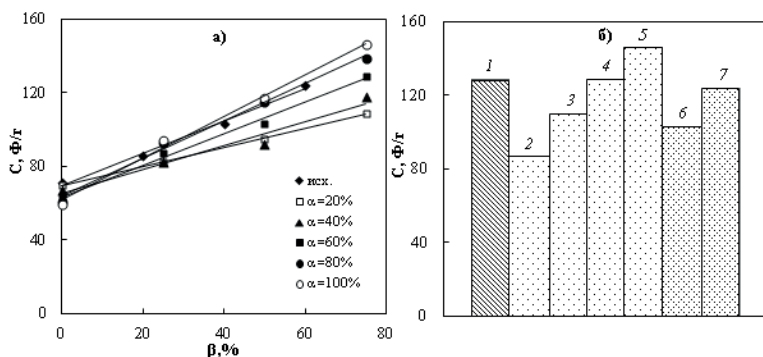


Рис. 23. а) Влияние ТОМ (β , %) на удельную емкость (C) электродов на основе ТУ N115 с различными степенями ГТМ (α , %); б) удельная емкость (C) электродов на основе различных марок ТУ: 1 – DLS Supra 30; 2 – N115 ($\beta=20\%$), 3 – N115 ($\alpha=20\%$, $\beta=75\%$), 4 – N115 ($\alpha=60\%$, $\beta=75\%$), 5 – N115 ($\alpha=100\%$, $\beta=75\%$), 6 – N115 ($\beta=40\%$), 7 – N115 ($\beta=60\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе рассмотрен эффективный инструмент по преобразованию структурно-текстурных и электрохимических характеристик ТУ – различные разновидности термогазохимической модификации. При этом с помощью КР-спектроскопии и других методов анализа показаны отличительные структурные детали семейства электропроводных типов ТУ от структур, характерных для серийных марок, и продемонстрированы возможности контроля глубины этих преобразований на атомно-молекулярном и надмолекулярном уровне и связанных с ними функциональных свойств.

Детальный анализ сдвигов полос D, G и G' в КР спектрах совместно с комплексным изучением изменений параметров I_D/I_G , $I_G/I_{G'}$, FWHM, $S_{\text{БЭТ}}$, $A_{\text{ДБФ}}$, $V_{\text{ц}}$, чистоты, L_a , L_c , d_{002} , ΔH , g-фактора у серийных и “сверхэлектропроводных” марок ТУ выявил “оптимальные” возможности модифицирующих воздействий (температуры, времени и среды) на улучшение функциональных свойств, в том числе электропроводности и удельной электрохимической емкости исследуемых порошков. Благодаря модификации “новофазными” пироуглеродными отложениями показана дополнительная возможность оказывать влияние на электрохимические свойства (R и C).

Практическое значение полученных результатов о диапазонах “оптимальных” параметров модификации и структурных изменений для различных стандартных марок ТУ дает уникальную возможность контролировать процесс синтеза, прогнозировать свойства ТУ, выявлять необходимость дополнительных термогазохимических воздействий и их комбинаций, а также делать экспертные заключения об условиях их происхождения.

При исследовании взаимосвязи “воздействие – структура – свойство” показаны возможности максимального приближения свойств модифицированных ТУ или их превосходства над функциональными свойствами известных наноуглеродных материалов зарубежного производства. Полученные результаты представляют фундаментальный и практический интерес и являются основой для разработки новых разновидностей отечественных “сверхэлектропроводных” марок ТУ, в том числе импортозамещающих, и новых нанокompозитов на их основе, имеющих стратегическое значение.

“Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.2.8, этап 2 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7)”.

“Физико-химические исследования образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbon nanotechnology / Ed. L. Dai. Amsterdam: Elsevier, 2006. 734 p.
2. Carbon nanomaterials / Ed. Yu. Gogotsi. Boca Raton: CRC Press, 2006. 529 p.
3. Mernagh T.P., Cooney R.P., Johnson R.A. Raman spectra of graphon carbon black. Carbon. 1984. Vol. 22. P. 39–42.
4. Nelson J.R., Wissing W.K. Morfology of electrically conductive grades of carbon black. Carbon. 1986. Vol. 24. P. 115–121.
5. Bourrat X. Electrically conductive grades of carbon black: structure and properties. Carbon. 1993. V. 31. № 2. P. 287–302.
6. GRUBER T., ZERDA W., GERSPACHER M. Raman studies of heat – treated carbon blacks. Carbon. 1994. Vol. 32. P. 1377–1382.
7. Liu C.C., Walters A.B., Vanmce M.A. Measurement of electrical properties of a carbon black. Carbon. 1995. Vol. 33. P. 1699–1708.
8. Jawhari T., Roid A., Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. Carbon. 1995. Vol. 33. P. 1561–1565.
9. Papirer E., Lacroix R., Donnet J.B. Chemical modifications and surface properties of carbon blacks. Carbon. 1996. Vol. 34. P. 1521–1529.
10. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: influence of surface chemistry / D. Pantea [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 217. P. 181–193.
11. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information / A. Sadezky [et al.] // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1731–1742.
12. Larouche N., Stansfield B.L. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra. Carbon. 2010. Vol. 48. P. 620–629.
13. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder / B. Marinho [et al.] // Powder Technology. 2012. Vol. 221. P. 351–358.
14. Pawlyta M., Rouzaud J.-N., Duber S. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: spectral analysis and structural information // Carbon. 2015. Vol. 84. P. 479–490.
15. Гюльмисарян Т.Г., Капустин В.М., Левенберг И.П. Технический углерод: морфология, свойства, производство. М.: Каучук и Резина, 2017. 586 с.
16. Суровикин В.Ф., Кореньяк Н.К. Интенсификация технологических процессов получения технического углерода ПМ-105 и ПМ-50 за счет рекуперативного подогрева технологического воздуха и повышения соотношения топлива/воздух //

Процессы получения технического углерода на высокопроизводительном оборудовании, его свойства и применение. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. С. 28–41.

17. Суrowикин В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов // Рос. хим. журн. 2007. № 4. С. 92–98.

18. Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.J. Carbon black: science and technology. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. 461 p.

19. Kinoshita K. Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley-Int., 1988. 560 p.

20. Chung D.D.L. Electrical application of carbon materials: review // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 2645–2661.

21. Trogadas P., Fuller T.F., Strasser P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion // Carbon. 2014. Vol. 75. P. 5–42.

22. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems / Eds. F. Beguin, E. Frackowiak. Boca Raton: CRS Press, 2010. 532 p.

23. Spahr M.E., Gilardi R., Bonacchi D. Carbon black for electrically conductive polymer applications // Polymers and polymeric composites: a reference series / Ed. S. Palsule. Ch. 2. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. P. 1–26.

24. Исследование печного процесса получения электропроводящего технического углерода / В.Ф. Суrowикин [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. Вып. 4. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. С. 16–26.

25. Пат. 2389747 РФ. Способ получения сажи и реактор для его осуществления / В.Ф. Суrowикин, Ю.В. Суrowикин, А.Г. Шайтанов. Оpubл. 20.05.2010.

26. Пат. 2580917 РФ. Способ получения сажи и реактор для его осуществления / Ю.В. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 10.04.2016.

27. Schwob Y. Acetylene black: manufacture, properties and applications // Chemistry and physics of carbon / Ed. P.A. Thrower. New York: Marcel Dekker, 1966. Vol. 15. P. 109–228.

28. Acetylene black-embedded $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ composite as cathode for lithium ion battery / B.Z. Li [et al.] // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 232. P. 12–16.

29. Hierarchical porous acetylene black/ ZnFe_2O_4 -carbon hybrid materials with high capacity and robust cycling performance for Li-ion batteries / J. Cai [et al.] // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 187. P. 584–592.

30. Acetylene black agglomeration in activated carbon based electrochemical double layer capacitor electrodes / H. Zhang [et al.] // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1946–1950.

31. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. М.: Научные основы и технологии, 2009. 660 с.

32. Новые материалы для производства кабелей высокого напряжения / С.Х. Кри [и др.] // Наука и техника. 2009. № 1. С. 26–30.

33. Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов // Рос. хим. журн. 2007. № 4. С. 111–119.

34. Surovikin Yu.V. Carbon nanocomposites for electrochemical capacitors // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 511–518.

35. Испытания наноструктурированных углерод-углеродных материалов в составе суперконденсаторов с неводным электролитом / Суrowикин Ю.В. [и др.] // Динамика систем, механизмов и машин. 2014. № 3. С. 114–117.

36. Влияние паровой активации на электропроводность нанодисперсного углерода / В.Ф. Суrowикин [и др.] // ХТТ. 2009. № 5. С. 61–72.

37. Влияние термоокислительной обработки частиц технического углерода на их структурные характеристики и электропроводность / В.Ф. Суrowикин [и др.] // Динамика систем, механизмов и машин: материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 13–15 нояб. 2012 г.). Кн. III. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. С. 234–238.

38. Влияние термоокислительной обработки на структуру и электропроводность частиц нанодисперсного технического углерода / Ю.В. Суровикин [и др.] // ХТТ. 2014. № 6. С. 67–78.
39. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В. Электропроводность частиц нанокомпозита на основе технического углерода // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. Т. 3, № 1. С. 296–300.
40. The properties of nanodispersed carbon black particles after thermal treatment / Yu.V. Surovikin [et al.] // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 519–524.
41. Структура и свойства нанодисперсного глобулярного углерода после термоокислительной обработки водяным паром / Ю.В. Суровикин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 6. С. 577–583.
42. Изменение структурно-функциональных свойств частиц технического углерода под воздействием термогазохимической модификации / Ю.В. Суровикин [и др.] // ЖПХ. 2017. Т. 90, Вып. 12. С. 1646–1653.
43. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
44. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов [и др.] // Рос. хим. журн. 2006. № 1. С. 83–91.
45. Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: heat treatment, ion irradiation and polishing / M.R. Ammar [et al.] // Carbon. 2015. Vol. 95. P. 364–373.
46. Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra // Carbon. 1993. Vol. 31. P. 537–547.
47. Raman spectroscopy in graphene / L.M. Malard [et al.] // Physics Reports. 2009. Vol. 473. P. 51–87.
48. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. 253 с.
49. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. 216 с.
50. Some changes in the properties of nanodispersed carbon black particles upon their modification / Yu.V. Surovikin [et al.] // Procedia Engineering. 2016. Vol. 152. P. 720–726.
51. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun. 2007. Vol. 143. P. 47–57.
52. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition / A. Reina [et al.] // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 30–35.
53. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. 2011. № 1. С. 28–32.
54. Кондрашов В.А. Разработка методов синтеза графеновых структур для создания самосовмещенных элементов микро- и наноэлектроники: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 22 с.
55. Annealing-induced structural changes of carbon onions: high-resolution transmission electron microscopy and Raman studies / K. Bogdanov [et al.] // Carbon. 2014. Vol. 73. P. 78–86.
56. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A.C. Ferrari [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 1–4.
57. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 1126–1130.

ГЛАВА 8.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД КАК ОСНОВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ю.В. Суровикин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
suruv@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000008

В настоящее время матричный синтез гранулированных нанокompозитов на основе технического и пиролизического углерода является одним из перспективных направлений создания новых функциональных материалов различного назначения. Получен новый класс углеродных материалов (Техносорб, Сибунит, Карбостил, медицинские угли ВНИИТУ 1 и 2), обладающих высокими эксплуатационными качествами и нашедших успешное применение в катализе, адсорбции, медицине и металлургии. Создана уникальная, не имеющая мировых аналогов, технология получения подобных материалов. В главе рассмотрены основные принципы конструирования гранулированных нанокompозитов: от формирования армирующего каркаса и пироуглеродной матрицы до вопросов взаимосвязи “структура – свойства”, которые позволяют спрогнозировать поведение нанокompозита и каждого из его составляющих в результате парогазовой активации. На каждой из стадий технологии “матричного синтеза” может быть получен самостоятельный продукт с заданными свойствами. Универсальные возможности технологического процесса открывают перспективы по созданию специальных высокопористых углеродных материалов со свойствами, оптимизированными для различных автономных электрохимических систем получения и хранения электроэнергии нового поколения (батареи, суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы, топливные элементы). Рассмотрены новые направления исследований по разработке функциональных материалов на основе технического углерода: модифицирование структуры и поверхности нанокompозита гетероатомами и их соединениями (B, N, Si, P и др.), а также синтез высокочистых микро-мезопористых нанокompозитов с удельной поверхностью не менее 1000 м²/г.

ВВЕДЕНИЕ

Искусственные углеродные материалы в подавляющем большинстве случаев представляют собой различные композиты, состоящие как минимум из двух компонентов, один из которых является матрицей, другой ар-

мирующим наполнителем [1]. Среди различных композиционных углеродных материалов важное место занимают материалы, в которых в качестве матрицы или связующего используют пиролитический углерод (ПУ). Как показала практика, наиболее эффективное применение пиролитического углерода – осаждение на поверхности пористого тела, которое приводит к существенному изменению эксплуатационных свойств уплотняемого материала [2].

В целом при разработке искусственных углеродных материалов можно выделить три крупных технологических направления применения ПУ: объемное или поверхностное уплотнение углеграфитовых изделий; формирование углеродной матрицы при создании конструкционных углерод-углеродных (C/C) композитов объемно-армированных углеродными волокнами; синтез гранулированных C/C материалов на основе технического углерода (ТУ) (рис. 1) [3–7].



Рис. 1. Основные направления синтеза углерод-углеродных композиционных материалов с ПУ матрицей.

Последнее направление является относительно новым и одним из наиболее перспективных при создании функциональных углеродных материалов различного назначения. На основе ТУ и ПУ матрицы получен новый класс углеродных материалов (Техносорб, Сибунит, Карбостил, медицинские угли ВНИИТУ 1 и 2), обладающих высокими эксплуатационными качествами и успешно применяемых в катализе, адсорбции, медицине и металлургии [8–15].

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Уникальная, не имеющая мировых аналогов технология матричного синтеза гранулированных С/С композиционных материалов, создана во ВНИИТУ МНХП СССР (позднее КТИТУ и ИППУ СО РАН). Оригинальные конструктивные решения и успешная промышленная практика при разработке и внедрении крупнотоннажных процессов получения ТУ позволили организовать опытно-промышленное производство специальных марок ТУ и различных функциональных нанокompозитов на их основе (рис. 2).

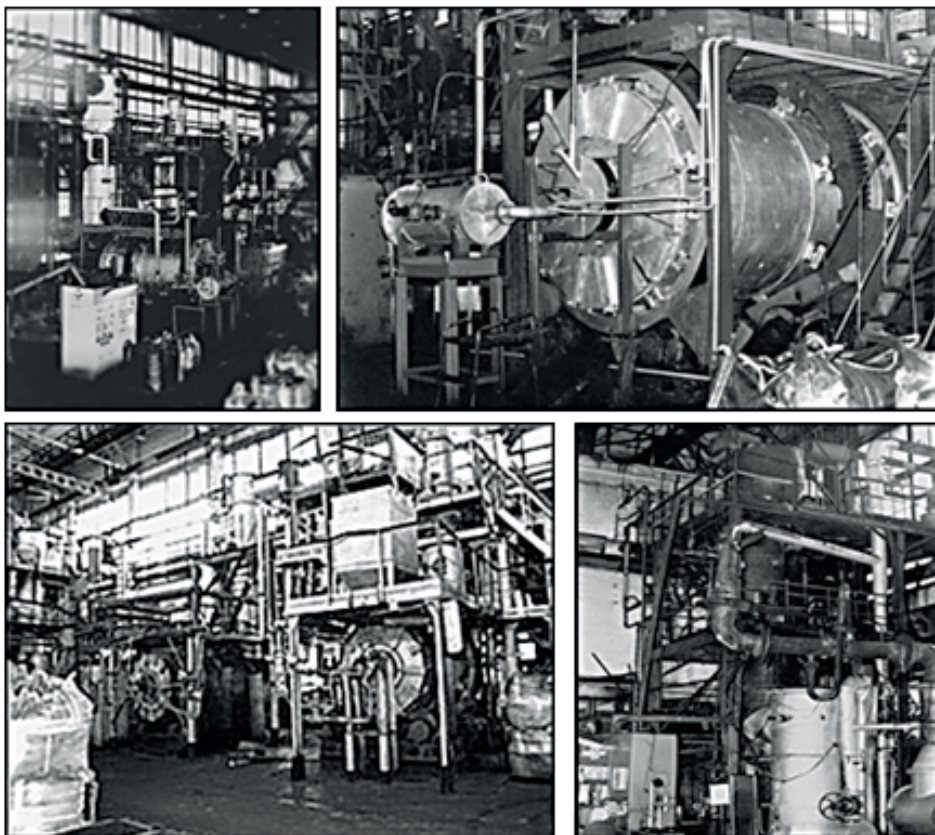


Рис. 2. Опытно-промышленное производство специальных марок ТУ и различных функциональных нанокompозитов на их основе.

На рис. 3 приведены области применения одной из разновидностей нанокompозита – углеродного материала Карбостил [16, 17]. Материал разработан для внепечного легирования металла. Химическая чистота и высокая скорость растворения позволяет обеспечить высокую точность легирования ($\pm 0,02\%$ в диапазоне концентраций 0,1 до 1,2%) при производстве высококачественных сталей. Нанокompозит применяют при производстве кордовой стали, в составе смесевых модификаторов, а также в процессах карботермического синтеза на стадии опытно-промышленных работ при разработке

особочистых материалов для твердотельной электроники. Это «солнечный» кремний и его карбиды.



Рис. 3. Области применения углеродного материала Карбостил.

Создан новый класс высокопористых углерод-углеродных материалов. На их основе разработаны лучшие катализаторы гидрирования органических соединений – каталитические системы «Pd на Сибуните» (рис. 4). На сегодняшний день эти системы успешно применяются в процессах малотоннажной химии, и прежде всего, в процессах селективного гидрирования нитроароматических соединений, а также в процессах гидрирования растительных масел и дистиллированных жирных кислот [18–27].

Высокая эффективность катализатора “Pd на Сибуните” при синтезе азотсодержащих соединений позволила организовать выпуск таких отечественных лекарственных форм, как противовирусные препараты (Тилорон, Лавомакс и Амиксин) или антитоксические (Налоксон, Налтрексон и нороксидон) [28–30].

Новые каталитические системы позволили разработать процесс получения высокоэнергетического каркасного соединения гексанитрогексаазоизовюрцитана, строение которого приведено на рис. 4. Его производные, как перспективные компоненты твердых ракетных топлив и композиционных взрывчатых веществ, представляют повышенный интерес для оборонной промышленности [31, 32].

Важно отметить, что все эти соединения имеют объемные молекулы размером более 2,0 нм, и в качестве носителей катализаторов для их синтеза могут быть эффективно использованы только носители с преимущественно мезопористой структурой. Сибунит полностью удовлетворяет этим требованиям. Эти же требования относятся и к процессам гидрирования растительных масел и жирных кислот.

Не менее эффективно использование Сибунита в качестве катализатора синтеза фосгена [33, 34]. По своим свойствам Сибунит значительно превосходит традиционно применяемый кокосовый уголь. Его использование позволяет на порядок снизить содержание CCl_4 в продуктах реакции и значительно увеличить срок службы катализатора. На сегодняшний день Сибунит для синтеза фосгена активно используют ведущие зарубежные фирмы: DuPont, General Electric, Buss Chem Tech AG и др.

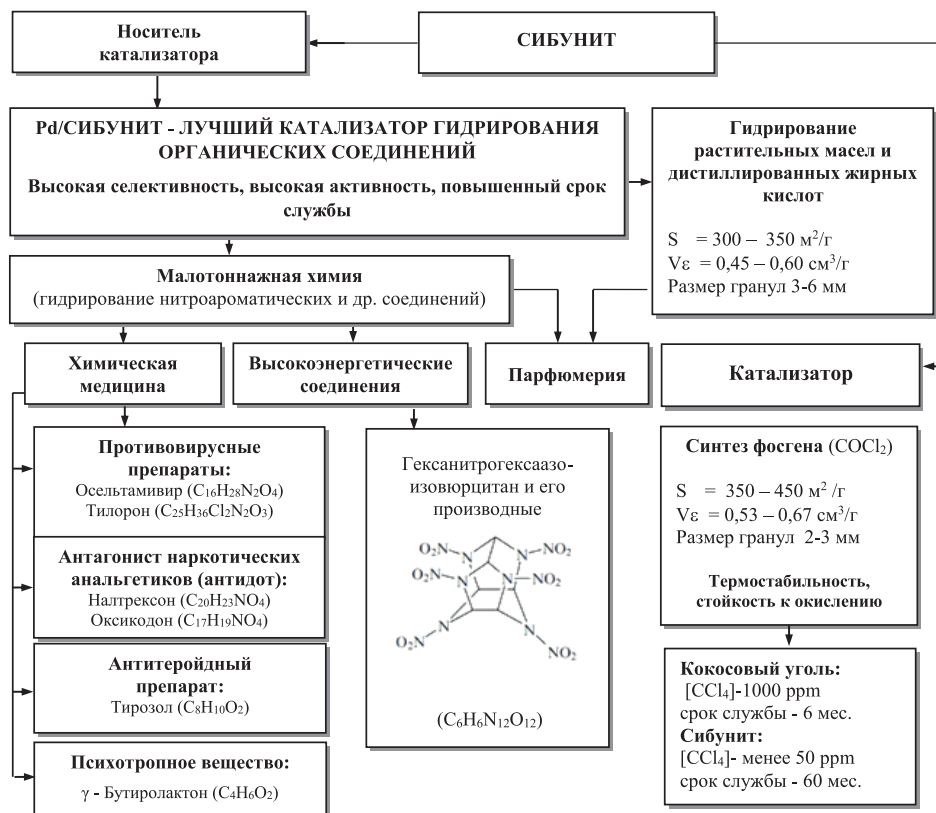


Рис. 4. Области применения углеродного материала Сибунит.

Направления эффективного промышленного применения пористого нанокомпозита в качестве сорбента приведены на рис. 5 [35–42]. Термическая и химическая стойкость Техносорба, а также его высокая механическая прочность позволяют проводить его многократную парогазовую регенерацию непосредственно в сорбционном фильтре (не менее 1000 циклов сорбция-регенерация), существенно увеличивая срок его службы и сокращая эксплуатационные затраты по сравнению с традиционными активными углями. Техносорб нашел широкое применение в системе водоподготовки при производстве минеральных вод, безалкогольных и алкогольных напитков, а также для загрузки бытовых фильтров и фильтров малой производительности (до 1 м³/ч).

Высокие эксплуатационные характеристики, а также оптимальная пористая структура позволяют проводить очистку технологических растворов с эффективностью выше 98%, а в гидрометаллургии кобальта осуществлять возврат более 95% дорогостоящих экстрагентов в производство при остаточном содержании примесей не более 1 мг/дм³ [43].

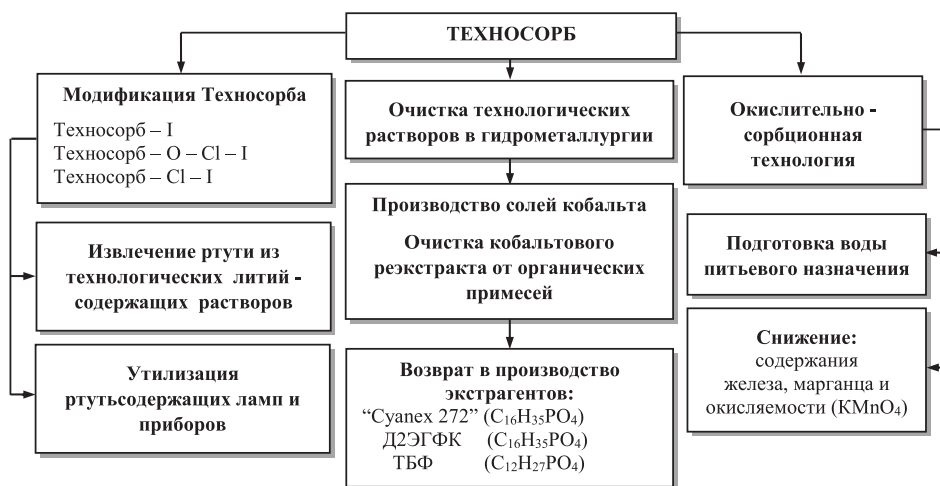


Рис. 5. Области применения углеродного материала Техносорб.

Основные принципы конструирования гранулированных нанокомпозитов

Синтез гранулированных нанокомпозитов представляет собой многостадийный технологический процесс, в котором на каждой из стадий закладываются свойства конечного продукта. В то же время на любой из стадий получают самостоятельный продукт с заданными свойствами.

Формирование армирующей системы. Ключевым элементом конструирования материала является пористая гранула технического углерода, выступающая в роли армирующего наполнителя. Свойства (прежде всего параметры пористой структуры, а также микроструктура и химическая чистота) гранулы ТУ играют важную роль при формировании конечных свойств конструируемого композита.

В табл.1 приведены характеристики различных армирующих систем на основе наиболее массовых печных марок ТУ. Пористость таких систем (ϵ_r) довольно высока (даже не учитывая микропоры) и практически приближается к рыхлым структурам (при числе контактов $n = 3,5-4,0$ и $\epsilon_r = 66-72,5\%$). Предельный случай таких структур согласно глобулярной модели пористых тел корпускулярного строения при $n = 3$ соответствует 81,5% [44]. И в первую очередь такое строение армирующей гранулы обусловлено механизмом получения печных марок ТУ.

Дело в том, что в печном процессе наименьшим образованием дисперсного углерода является не частица, а ассоциация частиц – агрегат, имеющий сложную морфологию (рис. 6). При этом основными характеристиками таких ассоциатов являются: D_v , N_v и $D_{эса}$ (табл. 2). В целом от этих характеристик и зависит ход дальнейшего процесса формирования нанокомпозита. И закладывать свойства армирующей системы можно уже на стадии получения ТУ. На рис. 6 приведены технологические и конструктивные факторы печного процесса, которые оказывают влияние на свойства агрегатов. Чис-

ло частиц в агрегате может изменяться от 25 до 240 штук. Одновременно формируется микроструктура и появляются неуглеродные примеси, которые определяют соотношение микро- и мезопор на стадии парогазовой активации.

Таблица 1. Характеристики различных армирующих систем – гранул ТУ

Наименование показателей	Армирующая система				
	П245	П234	П267-Э	П514	П803
Удельная поверхность по БЭТ S, м ² /г,	117	101	221	41	12
Абсорбция ДБФ, мл/100г	114	98	156	98	72
Кажущаяся плотность ρ _к , г/дм ³	530	630	440	640	730
Насыпная плотность, г/дм ³	280	350	240	380	400
Пористость ε _р , %	72	67	78	66	62
Теоретически максимальная α в нанокomпозите А, %	285	186	317	163	150

Статистическая взаимосвязь между D_ч (или площади проекции частицы S_ч), площадью проекции агрегата S_А и числом частиц в агрегате N_ч, установленная Medalia [45–46]:

$$N_{\text{ч}} = \left(\frac{S_{\text{А}}}{S_{\text{ч}}} \right)^{1,15}$$

и соотношение:

$$D_{\text{ЭКА}} = \left(4 \frac{S_{\text{А}}}{\pi} \right)^{0,5}$$

позволяет определить пористость эквивалентной сферы агрегата ε_{ЭКА}:

$$\varepsilon_{\text{ЭКА}} = \left(1 - \left(\frac{D_{\text{ч}}}{D_{\text{ЭКА}}} \right)^{0,7} \right) \cdot 100\%$$

и характерные параметры этой корпускулярной системы для любых квазиупаковок в пределах n от 3 до 6. Установлено, что параметры эквивалентной сферы агрегатов (d), полученные на основании интерполяционных зависимостей d/D_ч = f(n) и d/D_ч = f(ε), хорошо согласуются с распределением пор по размерам гранулы ТУ, рассчитанное по изотермам адсорбции – десорбции азота (77К) с использованием метода Dellimore – Heal [47–50] и по кривым принудительного введения ртути (рис. 7 а и б).

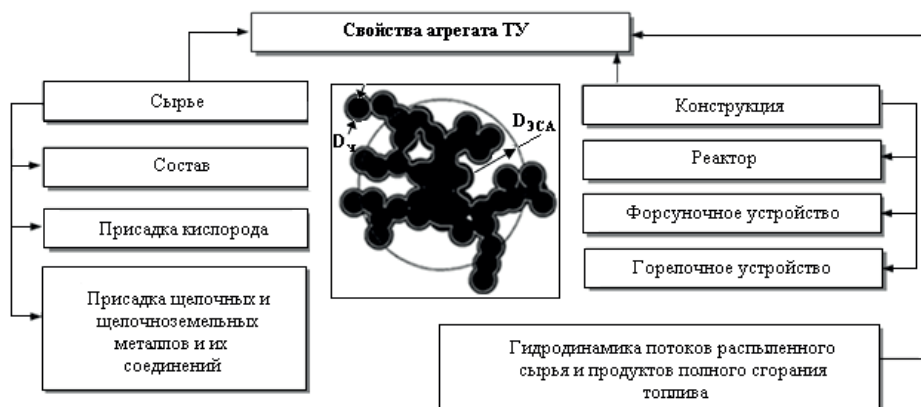


Рис. 6. Основные факторы печного процесса, влияющие на свойства агрегатов ТУ.

Кроме того, установлено, что пористость эквивалентной сферы агрегата практически равна пористости гранулированного ТУ, а соотношение $\varepsilon_{\text{эсa}}$ и $\varepsilon_{\text{т0}}$ может изменяться от 0,8 до 1,4. Это соотношение меняется в зависимости от метода формования (гранулирование, прессование, экструдирование или таблетирование) и марки ТУ ($D_{\text{ч}}$, степени разветвленности агрегата $N_{\text{ч}}$ и коэффициента шероховатости частиц или доли микропор [51]).

Таблица 2. Характеристики агрегатов ТУ

Наименование показателей	Армирующая система		
	П245	П514	П803
Удельная поверхность по БЭТ S , $\text{м}^2/\text{г}$	117	41	12
Диаметр частиц $D_{\text{ч}}$, нм	27	73	250
Диаметр эквивалентной сферы агрегата $D_{\text{эсa}}$, нм	129	316	768
Кажущаяся плотность эквивалентной сферы агрегата $\rho_{\text{кэсa}}$, $\text{г}/\text{дм}^3$	600	715	897
Пористость эквивалентной сферы агрегата $\varepsilon_{\text{эсa}}$, %	68	62	53
Число частиц в агрегате $N_{\text{ч}}$, шт	144	108	29
Диаметр устьев пустот эквивалентной сферы агрегата d , нм	26	50	132

В результате окончательно формируются свойства армирующей системы: фракционный состав, форма и плотность гранул, будущие макро и крупные мезопоры (с размером $> 10,0$ нм, рис. 7), а так же качественный и количественный состав неуглеродных примесей.

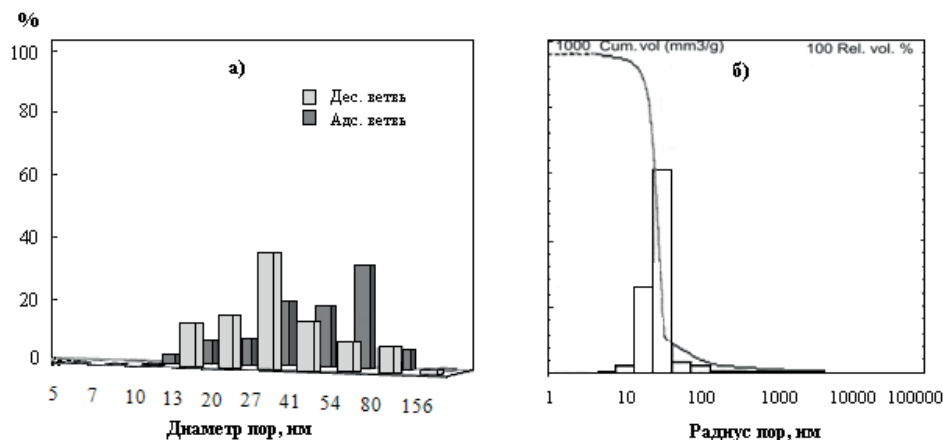


Рис. 7. Распределение пор по размеру гранулы ТУ: а) по методу низкотемпературной адсорбции азота (ТУ П245); и б) по методу ртутной порометрии (ТУ П514).

Формирование пироуглеродной матрицы. На этой стадии закладываются механическая прочность, термическая и химическая стойкость нанокомпозита, а так же происходит корректировка количественного состава его примесей. Изменяя соотношение наполнитель – связующее, можно формировать мезопоры различного размера. При этом доля тонких мезопор в диапазоне от 3,0 (начало капиллярной конденсации жидкого азота) до 6,0 нм зависит в основном от количества матричной составляющей. Появляются замкнутые поры, и формируется основа для последующего регулирования соотношения микро- и мезопор на стадии активации.

Вместе с выбором армирующей системы важным фактором, который оказывает влияние на формирование ПУ матрицы, является массоперенос реагентов в пористом пространстве исходной гранулы. Массоперенос при этом оказывает влияние, как на эффективность использования внутренней поверхности, так и на однородность распределения пироуглерода и, соответственно, эксплуатационные свойства нанокомпозита.

Влияние параметров пористой структуры исходной гранулы на ход процесс формирования ПУ матрицы учитывается коэффициентами А и В в уравнении, описывающим наблюдаемую скорость этого процесса, при условии равнодоступной поверхности [48, 49, 52]:

$$\alpha = A(1 - e^{-Bt})$$

где α – наблюдаемая относительная доля ПУ матрицы в нанокомпозите по мере ее формирования; А – теоретически максимальная относительная доля матрицы в нанокомпозите при заполнении ПУ всего объема открытых пор армирующей системы, В - средняя скорость формирования ПУ матрицы, которая также зависит от текстурных характеристик гранулы. Однако даже в условиях равнодоступной поверхности количество замкнутых пор в таких нанокомпозитах может составлять от 15 до 25%, а с усилением диффузионного торможения разница между коэффициентом А и величиной α ,

наблюдаемой при полном зарастании устьев пор d агрегата ТУ, может достигать 50%.

Взаимосвязь между удельной поверхностью S , кажущейся плотностью гранулы ρ_k исходной армирующей системы и величиной α [53]:

$$S_a = - \frac{S \ln \left(1 - \frac{\alpha}{A} \right) (A - \alpha)}{\alpha(1 + \alpha)}$$

$$\rho_{k\alpha} = \rho_{k\text{ТУ}}(1 + \alpha)$$

позволяет провести анализ процесса и спрогнозировать формирование основных характеристик матрицы и композита.

Если рассматривать процесс формирования ПУ матрицы с позиции квазигомогенной модели [53–56], согласно которой пористая гранула является однородной гомогенной средой, то схематически однородность распределения пироуглерода в композите будет иметь вид, изображенный на рис. 8.

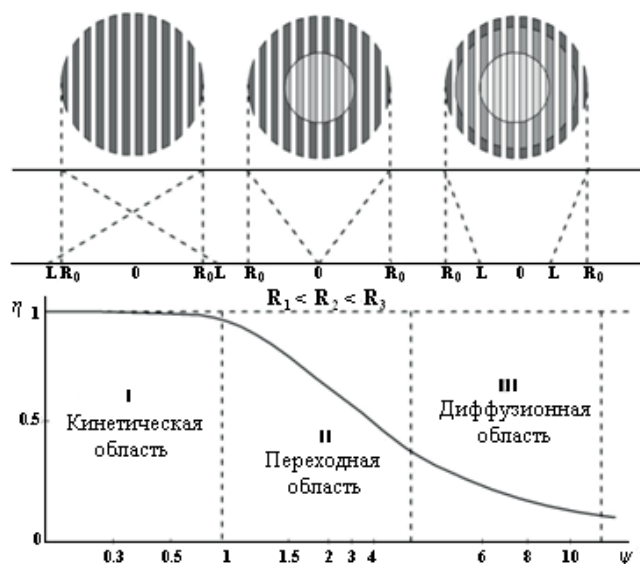


Рис. 8. Однородность распределения ПУ матрицы в гранулированном нанокompозите в зависимости от условий процесса $\eta = f(\Psi)$.

При этом однородность распределения пироуглерода в грануле характеризуется коэффициентом эффективности η , определяемым отношением наблюдаемой скорости реакции к скорости при равнодоступной поверхности. В условиях стационарности η описывается уравнением, учитывающим одновременно массоперенос через сферическую поверхность и сопровождающую его химическую реакцию:

$$\eta = \frac{3}{\Psi} \cdot \left(\text{cth} \Psi - \frac{1}{\Psi} \right)$$

где $\Psi = R_0 L$ – модуль Тиле; R_0 – радиус гранулы, см; $L = D_{\text{эф}}^{0,5} \cdot K_{\text{эф}}^{-0,5}$ – эффективная глубина проникновения реакции, см; $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $K_{\text{эф}}$ – константа эффективной скорости реакции, с^{-1} .

Уравнения квазигомогенной модели позволяют произвести предварительную оценку влияния внутреннего массопереноса на эффективную глубину проникновения реакции и выбрать оптимальный режим процесса формирования ПУ матрицы. В качестве примера на рис. 9 приведены фрагменты номограмм зависимости η от различных условий. Отмечены границы перехода реакции из внутридиффузионной в кинетическую область (при $\eta = 0,95$ для различных армирующих систем – рис. 9а, а также при $\eta = 0,95$ и $0,85$ для одной из них при изменении текстурных характеристик этой системы во времени – рис. 9б).

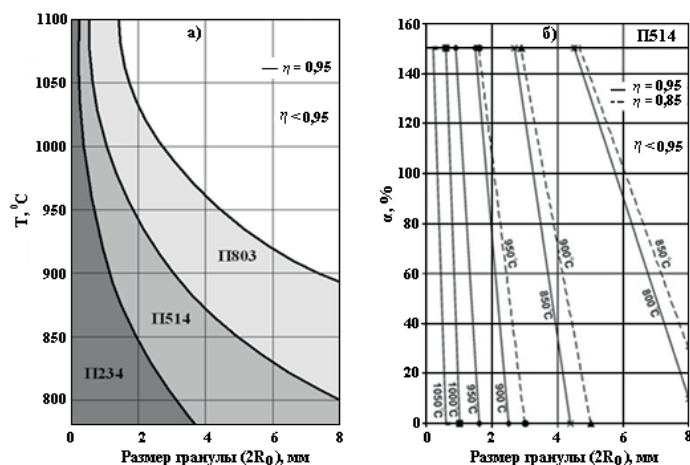


Рис. 9. Границы области влияния внутреннего массопереноса в зависимости от условий формирования ПУ матрицы при термическом разложении этилена: а) от $T, ^\circ\text{C}$ (при $\eta = 0,95$); б) от $\alpha, \%$ (при $\eta = 0,95$ и $0,85$).

Взаимосвязь “структура – свойства” позволяет спрогнозировать поведение нанокомпозита и каждого из его составляющих в результате парогазовой активации (рис. 10). Например, соотношение ультра- и супермикропор зависит в основном от микроструктуры частиц исходного ТУ. Поскольку микропоры (0,3–2,0 нм) имеют преимущественно щелевидную форму и представляют собой дефекты упаковки планарных плоскостей кристаллита, то сильный рост S по мере активации (S для ТУ достигает $2000 \text{ м}^2/\text{г}$) как раз и определяется соотношением поверхностей его базальных и краевых граней [57, 58]. В тоже время доля тонких мезопор определяется в основном микроструктурой ПУ матрицы. На рис. 10 приведено распределение мезопор по размерам (при адсорбции азота, 77К) ТУ П234 и ПУ матрицы после активации водяным паром (при степени активации или относительной потере массы $\beta = 45\%$).

Из технологических параметров процесса синтеза нанокомпозита наиболее заметное влияние на микроструктуру оказывают температура процесса

и природа исходного УВ [59, 60]. Причем если с повышением температуры синтеза доля краевых атомов в частице ТУ увеличивается, то в ПУ матрице наоборот происходит их снижение.

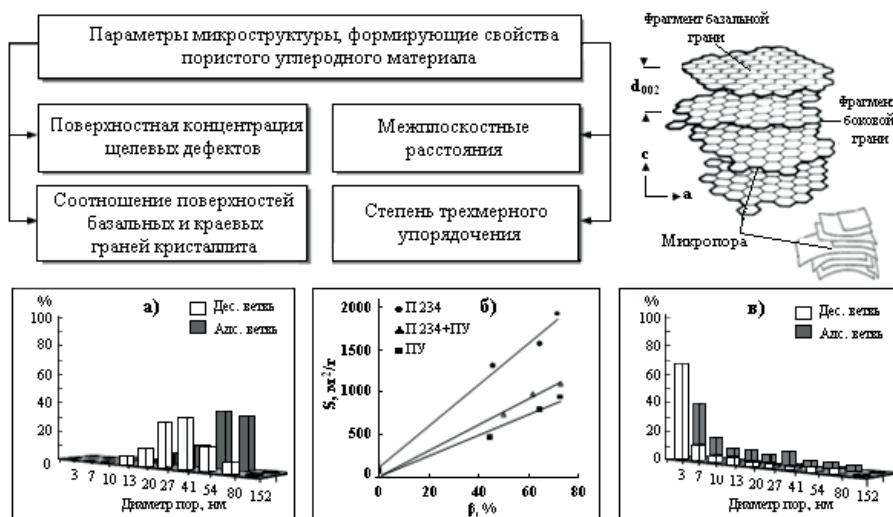


Рис. 10. Взаимосвязь “структура – свойство”. Стадия - парогазовая активация: а) распределение пор по размеру гранулы ТУ П234 ($\beta = 45\%$); б) зависимость удельной поверхности по БЭТ от степени активации (β); в) распределение пор по размеру гранулы ПУ матрицы ($\beta = 45\%$).

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Уникальные возможности технологии “матричного синтеза” открывают перспективы по созданию новых функциональных углеродных материалов различного назначения, в том числе и при разработке эффективных материалов для автономных электрохимических систем получения и хранения электроэнергии (батареи, суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы, топливные элементы) [61–64].

В настоящее время исследования по разработке новых функциональных материалов активно ведутся в двух направлениях: модифицирование структуры и поверхности нанокompозита гетероатомами и их соединениями (B, N, Si, P и др.) и синтез высокочистых нанокompозитов с микро-мезопористой структурой пор и удельной поверхностью не менее 1000 м²/г.

Здесь необходимо отметить, что такие известные материалы как Сибунит, Техносорб, медицинские угли ВНИИТУ (с поверхностью от 300 до 600 м²/г) разработаны, а также освоено их опытно-промышленное производство с использованием в основе одного типа ТУ – среднedisперсной марки П514. Использование других марок ТУ и особенно более высокодисперсных с последующей модификацией открывает новые возможности при разработке других разновидностей нанокompозитов. Актуальные направления модифицирования нанокompозитов приведены на рис. 11.

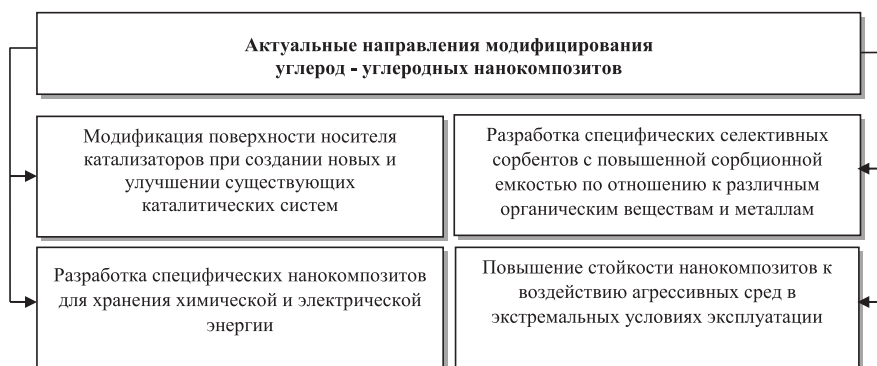


Рис. 11. Актуальные направления модифицирования гранулированных нанокомпозитов гетероатомами и их соединениями.

Технология “матричного” синтеза позволяет вводить гетероатомы или их соединения на любой из стадий процесса, и выбор способа введения модификатора представляет собой первоочередную задачу при его организации (рис. 12). Одним из перспективных направлений модифицирования является синтез кремнийсодержащих нанокомпозитов типа C/SiO_2 , $C/SiO_2/C$, SiO_2/C , сочетающих в себе преимущества углерода и кремнезема.

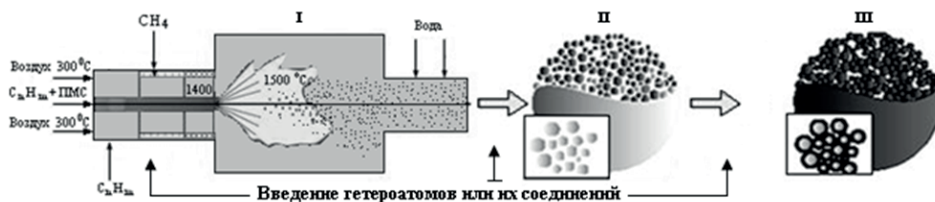


Рис. 12. Матричный синтез гранулированных нанокомпозитов: I–генерирование ТУ; II–формирование армирующих систем – гранул ТУ; III–формирование ПУ матрицы.

В качестве предшественников SiO_2 были использованы кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны) и нанодисперсный SiO_2 (белая сажа). Причем в зависимости от способа введения и выбора предшественника можно получать нанокомпозиты с объемным или поверхностным распределением модифицирующей добавки. Введение незначительного количества модификатора (не более 7% масс.) приводит почти к двукратному увеличению сорбционной способности композитов [64].

Применение полиорганосилоксанов позволяет наиболее эффективно решать задачи создания практически всех типов новых функциональных материалов: от нанодисперсных (C/SiO_2) до нанопористых ($C/SiO_2/C$, SiO_2/C). При этом получены системы C/SiO_2 с “островковым” или “core-shell” подобным распределением SiO_2 на поверхности частиц нанокомпозита (рис. 13).

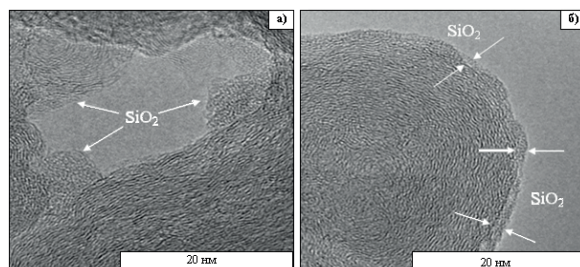


Рис. 13. Электронно-микроскопические снимки (ПЭМБП) системы C/SiO₂ с “островковым” (а) или “core-shell” подобным (б) распределением SiO₂ на поверхности частиц ТУ.

Второй тип распределения реализован при пиролизе полиметилгидросилоксана (ПМГС) с получением гранулированного мезопористого SiO₂ (MSiO₂), свойства которого можно регулировать условиями синтеза. Его строение приведено на рис. 14.

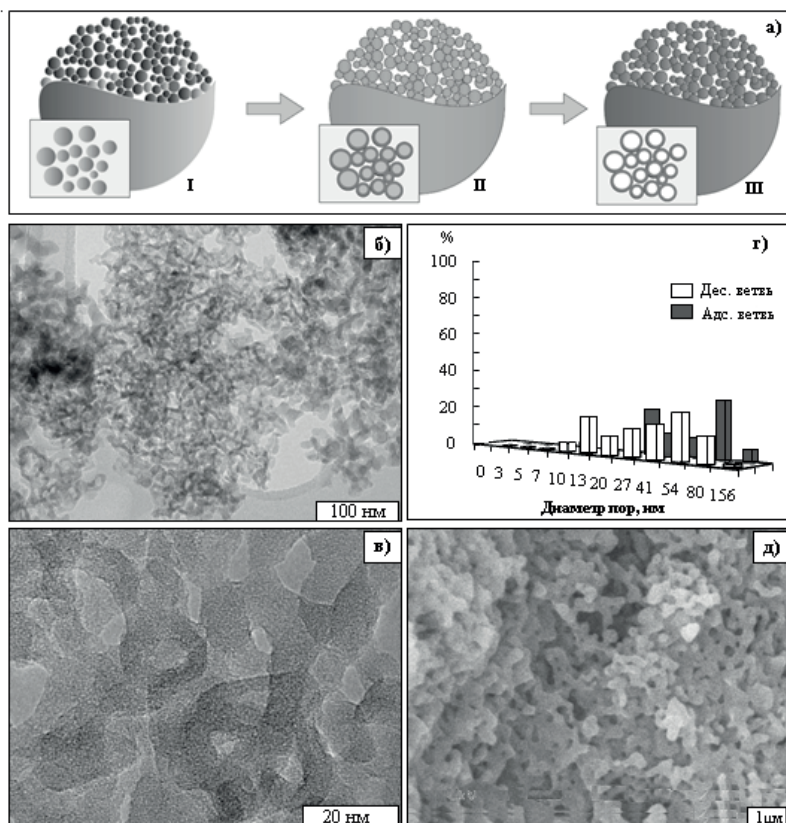


Рис. 14. Синтез и строение гранулированного мезопористого SiO₂: а) принципиальная схема синтеза: I – совмещение ТУ и полиорганосилоксана; II – формирование системы C/SiO₂; III – удаление из системы C/SiO₂ углеродной составляющей; б) и в) электронно-микроскопические снимки (ТУ П234, ПЭМБП); г) распределение пор по размеру системы C/SiO₂ после удаления углеродной составляющей (ТУ П234); и д) электронно-микроскопический снимок (ТУ П803, СЭМ).

Твердые продукты пиролиза ПМГС в виде MSiO_2 позволили сформировать ПУ матрицу в условиях нанопористой системы, близких к условиям при синтезе C/C нанокompозита. Используя приемы темплатного синтеза с удалением минеральной составляющей [65, 66], ПУ матрицу выделили в виде гранул, состоящих только из углерода газовой фазы (рис. 15). Результаты измерения текстурных характеристик (при адсорбции азота, 77K) нанопористых систем C/ SiO_2 и SiO_2 /C, образованных после удаления углеродной и минеральной составляющих и использованных при синтезе гранулированного ПУ матрицы, приведены в табл. 3 и на рис. 14 и 15 и наглядно демонстрируют их сходство.

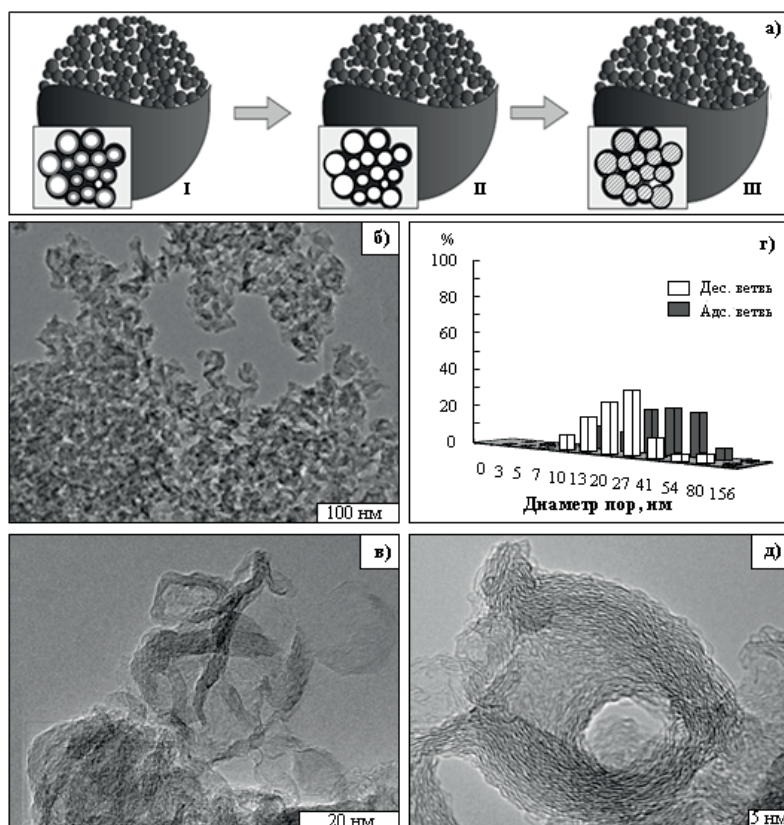


Рис. 15. Синтез и строение гранулированной ПУ матрицы: а) принципиальная схема синтеза: I – формирование системы SiO_2 /C; II – удаление из системы SiO_2 /C минеральной составляющей; III – формирование гранулированной ПУ матрицы; б) и в) электронно-микроскопические снимки (ПЭМВР); г) распределение пор по размеру системы SiO_2 /C после удаления минеральной составляющей.

Это позволяет решать достаточно сложную практическую задачу по исследованию взаимосвязи “строение – свойство” отдельно для каждого из компонентов гранулированного нанокompозита независимо друг от друга, что очень важно при создании эффективных высокопористых углеродных

материалов, обладающих оптимальным сочетанием текстуры, микроструктуры, электрофизических свойств и химической чистоты для различных автономных электрохимических систем нового поколения.

Таблица 3. Текстурные характеристики различных нанопористых систем

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma_{\text{N}_2}}, \text{ см}^3/\text{г}$ ($p/p_s=0.999$)	$V_{\text{н (тощ./д-р)}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Средние диаметры пор, нм		
				$d_{\text{БЭТ}}$	$d_{\text{адс}*}$	$d_{\text{дес}**}$
ТУ (П234)	102	0,47	0,06	18,4	36,4	31,7
SiO ₂ (ТУ П234)	389	1,52	0,18	16,6	36,2	12,8
ПУ (ТУ П234)	205	0,78	0,08	15,3	31,9	24,3

* адсорбционная ветвь; ** десорбционная ветвь.

Сравнительные исследования микроструктуры (по данным РСА, спектроскопии КР и ПЭМВР) ПУ матрицы из углеводов C_3 - C_4 или этилена показали, что она близка к микроструктуре термического ТУ Т900 и зависит от температуры и исходного углеводорода [67]. Причем от природы углеводорода эта зависимость более сильная, чем от температуры в диапазоне 800–1000°C. ПУ матрицы, сформированные при термическом разложении метана, в сравнении с армирующим ТУ П234, занимают диаметрально противоположное положение по степени совершенствования микроструктуры (табл. 4). В результате активации водяным паром ПУ матрицы (на основе ТУ П234 из УВ C_3 - C_4 при $T = 900^\circ\text{C}$) получен материал с очень узким распределением мезопор. При этом, если наноккомпозит имеет бипористую структуру с распределением пор в диапазоне 3–8 нм и 15–35 нм, то ПУ матрица имеет распределение в основном в диапазоне 3–7 нм, и доля этих пор относительно всего объема достигает почти 80%. Оптимизация свойств (текстуры, микроструктуры, электрофизических свойств и химической чистоты) при создании эффективных высокопористых углеродных материалов является одной из главных задач при разработке перспективных перезаряжаемых источников тока. Идеальным устройством для быстрого накопления и отдачи электроэнергии является электрохимический конденсатор с двойным электрическим слоем или суперконденсатор.

Высокие эксплуатационные характеристики этих электрохимических систем позволяют активно развивать такие направления применения как накопительные устройства аномальной энергии, гибридные транспортные средства, устройства бесперебойного запуска двигателя автомобильного и железнодорожного транспорта, использование комбинированных энергоустановок. При этом многообещающая потребность в этих системах для военной техники, аэрокосмической и медицинской промышленности вызывает необходимость разработки накопителей энергии с еще более высокими удельными энергетическими характеристиками.

Таблица 4. Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) различных объектов исследования.

Углеродный материал	Параметры РСА*			Характеристики спектров КР		
	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	$\omega(D_I)$, см	$\omega(G_I)$, см	I_D/I_G
ТУ П234	0,364	1,3	3,1	1301	1580	1,97
ТУ Т900	0,354	1,6	4,0	1297	1589	1,63
ПУ матрица ($C_3 - C_4$, $T=800^\circ C$)	0,354	1,6	3,6	1293	1588	1,61
ПУ матрица ($C_3 - C_4$, $T=900^\circ C$)	0,351	1,7	3,6	1295	1591	1,61
ПУ матрица ($C_3 - C_4$, $T=1000^\circ C$)	0,349	1,6	4,2	1294	1589	1,63
ПУ матрица (этилен, $T=1000^\circ C$)	0,351	1,6	3,8	1295	1573	1,64
ПУ матрица (метан, $T=1000^\circ C$)	0,348	2,4	6,2	1288	1593	1,61

*Рентгенограммы обрабатывали при помощи программного обеспечения Fityk с использованием аппроксимирующей функции Split Pearson 7.

Изготовление электрохимических конденсаторов является динамично развивающейся отраслью мирового производства электрохимических источников тока и отличается многообразием конструктивного оформления и характеристиками конечных изделий. Во многом это связано с широким спектром свойств основных компонентов суперконденсатора: электродных материалов и электролита [68, 69], и определенный подбор комбинаций этих материалов позволяет достигнуть необходимых значений удельной энергии и мощности конечного изделия (рис. 16, 17).

Основой для повышения удельных энергетических характеристик наборных суперконденсаторов является замена водного электролита на органический, а также поиск новых типов высокоэнергетического электролита с улучшенными эксплуатационными характеристиками (нетоксичного, с напряжением не менее 3,5В, устойчивым в области температур от – 40 до 70°C и пр.). Сравнительные энергетические характеристики систем накопления энергии, которые возможно достигнуть при использовании различных электролитов, приведены в табл. 5 [71]. На сегодняшний день в мировой практике среди различных разновидностей СК наибольшее распространение получили конструкции на основе органических электролитов (раствора тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле $TEABF_4/CH_3CN$ или пропиленкарбонате) и активных углей специальных марок (Norit DLC Supra 30, EnerG2 P2, Kuraray YP-50F и др.). Спрос на высокоэнергетическую продукцию растет и может быть удовлетворен, в том числе и отечественными производителями. В качестве перспективных электролитов при создании суперконденсаторов нового поколения и замене традиционных могут быть использованы ионные жидкости (ИЖ).

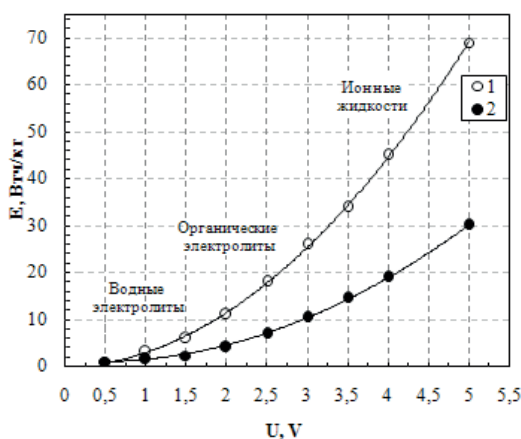


Рис. 16. Зависимость удельной энергии (E) от рабочего напряжения (U): 1– теоретическая модель; 2–реальный суперконденсатор [70].

Таблица 5. Энергетические характеристики суперконденсаторов на основе различных электролитов.

Наименование характеристик	Водный электролит (H ₂ SO ₄ , NaOH)	Неводные электролиты	
		Традиционный (TEABF ₄ /CH ₃ CN)	Нового поколения (1Me3BulmBF ₄)
Удельная мощность, кВт/кг	≤ 5	≤ 10	≤ 20
Удельная энергия, кДж/кг	≤ 2,5	≤ 6	≤ 40
Номинальное напряжение, В	≤ 1,2	≤ 2,7	≤ 6

Однако, несмотря на существующие разработки, в РФ до сих пор отсутствует производство специальных высокопористых углеродных материалов. Наилучшие отечественные опытные образцы СК получены с использованием зарубежных активных углей, которые не обеспечивают максимальной эффективности высокоэнергетического электролита, и снижение зависимости от зарубежных поставщиков при разработке этой стратегической продукции является важной и актуальной задачей.

В этой связи необходима разработка специальных электродных материалов с заданными пористой структурой и химией поверхности, путем их целенаправленного синтеза по алгоритмам молекулярно-динамического модели двойного электрического слоя. При этом свойства специальных материалов должны быть оптимизированы с учетом размерного фактора при совмещении с любыми электролитами для достижения максимальной величины поверхности двойного электрического слоя (рис. 17).

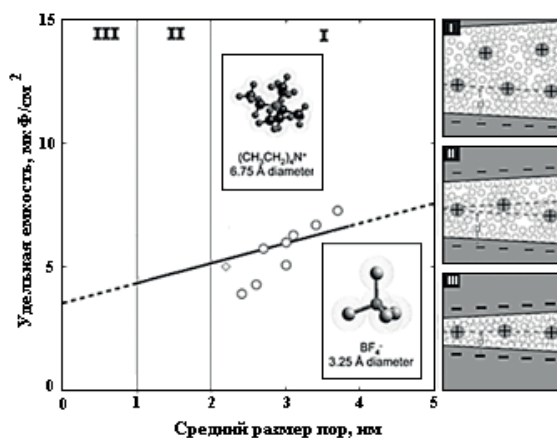


Рис. 17. Влияние размерного фактора на удельную емкость суперконденсатора [72].

Например, применение высокоэнергетического электролита ИЖ [MeBuIm] BF_4) требует использования высокопористого углеродного материала с определенной химией поверхности и параметрами пористой структуры: высокой удельной поверхностью (не менее 1000 м²/г), оптимальным соотношением микро и мезопор (0,7 – 2,0 нм и 2,0 – 6,0 нм), а так же размерами пор, адаптированными к геометрическим размерам катионов [MeBuIm] (0,87 нм) и анионов BF_4 (0,45 нм) электролита [73–76].

Технология матричного синтеза как раз и позволяет получить микро-мезопористые нанокомпозиты специального назначения (с удельной поверхностью не менее 1000 м²/г и преимущественным содержанием пор в диапазоне размеров от 0,7 до 6,0 нм). При этом универсальные возможности этой технологии допускают тонкую настройку параметров пористой структуры на каждой из стадий технологического процесса и позволяют конструировать необходимые нанокомпозиты с размерами пор, адаптированными к размерам катионов и анионов электролита.

Выбор армирующего наполнителя (ТУ), формирование С/С нанокомпозита до заданного соотношения армирующий наполнитель (ТУ)/связующее (3D ПУ матрица) и степень последующей термоокислительной обработки определяют параметры пористой структуры С/С нанокомпозита (распределение пор по размеру, соотношение микро- и мезопор, суммарный объем пор, удельную поверхность).

Типичная картина распределения пор по размеру для С/С нанокомпозитов, полученных при соотношении ТУ/3D ПУ матрица < 1 и относительной потери массы С/С нанокомпозита в диапазоне 0,2–0,7 после термоокислительного воздействия приведена на рис. 18а. Распределение, рассчитанное по изотермам адсорбции – десорбции азота (77К) [50], характерно для С/С нанокомпозитов на основе ТУ с размером частиц от 10 до 50 нм.

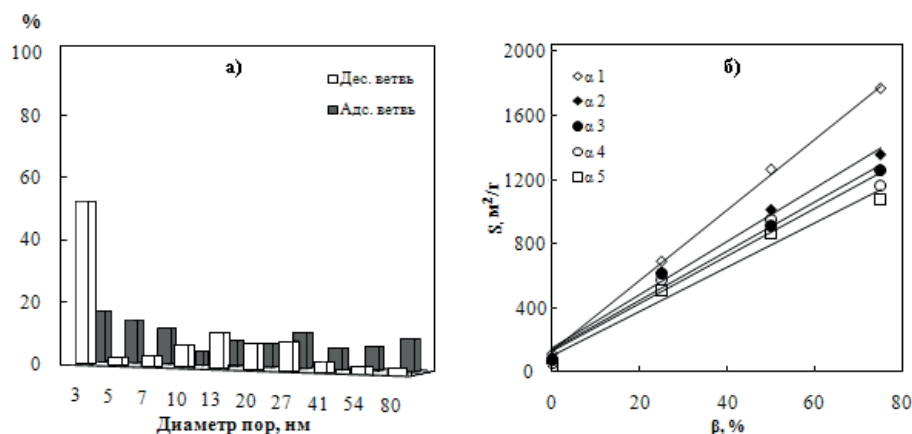


Рис. 18. Текстуальные характеристики гранулированного С/С нанокompозита после термоокислительной обработки: а) распределение пор по размеру; б) зависимость удельной поверхности по БЭТ от основных технологических параметров матричного синтеза при $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \alpha_4 < \alpha_5$.

Практически для всех случаев преобладают поры с размерами от 3,0 до 5,0 нм (до 50 % от всего объема пор), и, только при использовании ТУ с размером частиц 50 нм, появляются поры с размером в диапазоне от 5,0 до 20,0 нм, а доля пор с размерами от 3,0 до 5,0 нм снижается.

На рис. 18б и 19а и б приведены зависимости (для одной из разновидностей ТУ с размером частиц 10–30 нм, на примере ТУ N115) текстурных характеристик (S , $D_{\text{БЭТ}}$, $D_{\text{адс}}$ и $D_{\text{дес}}$) нанокompозита (при достижении S до 1800 м²/г и распределении тонких мезопор в узком диапазоне от 3 до 7 нм) от основных технологических параметров синтеза. Экстремальный характер таких зависимостей обусловлен перераспределением соотношений армирующего наполнителя и матрицы, изменением соотношения объемов микро и мезопор каждой из составляющих нанокompозита и постепенным появлением не участвующих в сорбционных процессах пор. Установленные закономерности наглядно демонстрируют универсальные возможности технологии матричного синтеза.

Результаты испытаний опытных образцов электродов электрохимической ячейки на основе активного компонента, полученного по технологии матричного синтеза, при их сравнении с активным углем Norit DLC SUPRA 30, и традиционных электролитов: водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) и раствора тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле ($\text{TEABF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$) показали перспективность применения С/С нанокompозитов при разработке СК с неводными электролитами [77, 78].

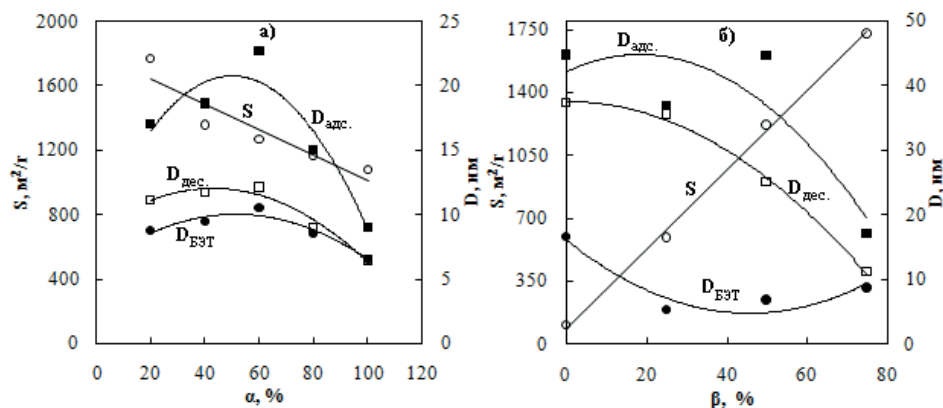


Рис. 19. Влияние основных технологических параметров матричного синтеза на текстурные характеристики нанокомпозита: а) при $\beta = \text{const}$ (75%); б) при $\alpha = \text{const}$ (20%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодняшний день производство материалов для электрохимических систем получения и хранения электроэнергии практически сформировалось в самостоятельный сектор экономики, а многие специализированные производства реализуются на высоком технологическом уровне. Процессы получения ряда химических веществ с заданными свойствами, в том числе особо чистых, уже сегодня приближаются по своему уровню к нанотехнологиям. Дальнейшее совершенствование электрохимических систем связывают, в основном, с различными наноматериалами и, прежде всего, с углеродными.

Типичным представителем таких материалов является технический углерод. Это единственный наноразмерный углеродный материал, который имеет многотоннажное промышленное производство [79]. Благодаря уникальным эксплуатационным характеристикам технический углерод активно применяется практически во всех конструкциях и типах химических источников тока как отечественных, так и зарубежных производителей.

В этой связи рассмотренный в настоящей главе матричный синтез гранулированных нанокомпозитов на основе технического и пиролитического углеродов является наглядным примером новых нанотехнологий, реализация которых позволяет конструировать конечный продукт на всех уровнях организации структуры: от атомно-молекулярного до надмолекулярного, и осознанно формировать эксплуатационные свойства конечного продукта для совмещения с любыми электролитами.

Разработка специальных высокопористых материалов на основе технического углерода со свойствами, оптимизированными для высокоэффективных систем получения и хранения электроэнергии нового поколения, является одним из наиболее перспективных направлений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПТУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований го-

сударственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.2.8., этап 2 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7)».

«Физико-химические исследования образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Искусственный графит / В.С. Островский [и др.]. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
2. Kotlensky W.V. Deposition of pyrolytic carbon in porous solids // Chemistry and physics of carbon / Eds. P.I. Walker, P.A. Thrower. Vol. 9. N.Y.: Marcel Dekker, 1973. P. 173–274.
3. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 507 с.
4. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин [и др.]. М.: Наука. Физматлит, 1996. 240 с.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
6. Костилов В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // Рос. хим. журн. 1989. № 5. С. 492–501.
7. Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов // Рос. хим. журн. 2007. № 4. С. 111–119.
8. Суrowикин В.Ф. Новые углерод-углеродные материалы для различных областей применения // Адсорбция и хроматография макромолекул: Тр. Междунар. (4-го нац.) симп. М.: Изд-во ПАИМС, 1994. С. 104–108.
9. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: каталог / Под общ. ред. В.М. Мухина. М.: Издательский дом “Руда и металлы”, 2003. 128 с.
10. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунит // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 609–620.
11. Наноструктурированные углеродные материалы в катализе и адсорбции / В.А. Лихолобов [и др.] // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 63–68.
12. Суrowикин Ю.В., Плаксин Г.В. Гранулированные углерод-углеродные материалы. Создание и применение // Перспективы получения и применения углеродных материалов и композитов: материалы науч. семинара, посвящ. 45-летию ВНИИТУ и памяти его организатора В.Ф. Суrowикина (Омск, 19–20 мая 2014 г.). Омск: Изд-во ОмГТУ. С. 30–31.
13. Пат. 2331581 РФ. Углеродный мезопористый гемосорбент / В.Ф. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 20.08.2008.
14. Пат. 2275237 РФ. Способ получения пористого углерод-углеродного материала для производства гемо- и энтеросорбента / В.Ф. Суrowикин, Ю.В. Суrowикин, М.С. Цеханович. Оpubл. 27.04.2006.
15. Суrowикин Ю.В. Функциональные нанокompозиты на основе технического углерода // Сб. тез. докл. 10-й Междунар. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии” (Троицк, 6–9 июня 2016 г.). М., Троицк: Трoвант, 2016. С. 288–295.
16. Механизм легирования стали углеродом при циркуляционном вакуумировании / Е.Ф. Мазуров [и др.] // Сталь. 1991. № 9. С. 26–29.

17. Пат. 2285664 РФ. Способ получения пористого углерод-углеродного материала для легирования стали и материал, полученный этим способом / Ю.В. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 20.10.2006.
18. Семиколенов В.А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // ЖПХ. 1997. № 5. С. 785–796.
19. Пат. 2268774 РФ. Способ получения углеродного носителя для катализаторов / Ю.В. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 27.02.2006.
20. Пат. 2270716 РФ. Способ получения гранулированного углеродного материала и реактор для его осуществления / В.Ф. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 27.02.2006.
21. Пат. 2303568 РФ. Способ получения пористого углеродного материала / Ю.В. Суrowикин, В.Ф. Суrowикин, М.С. Цеханович. Оpubл. 27.07.07.
22. Пат. 2361670 РФ. Способ получения крупносферического углеродного носителя для катализаторов / М.С. Цеханович [и др.]. Оpubл. 20.07.2009.
23. Пат. 2456339 РФ. Способ гидрирования растительных масел и дистиллированных жирных кислот / И.Л. Симакова, А.В. Романенко, В.Н. Пармон. Оpubл. 20.07.2012.
24. Пат. 2448772 РФ. Катализатор для переработки растительных масел и дистиллированных жирных кислот и способ его приготовления / И.Л. Симакова [и др.]. Оpubл. 20.07.2012.
25. Пат. 2414964 РФ. Катализатор гидрирования растительных масел и жиров, способ его приготовления и способ гидрирования / П.А. Симонов [и др.]. Оpubл. 27.03.2011.
26. Разработка палладиевых катализаторов на углеродных носителях семейства Сибунит для процессов гидрирования растительных масел / А.В. Романенко [и др.] // ХТТ. 2014. № 6. С. 33–39.
27. Сысолятин С.В. Использование катализаторов гидрирования в процессах малотоннажной химии // Сб. тез. докл. V семинара памяти проф. Ю.И. Ермакова “Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям” (Республика Алтай, 5–9 июля 2015 г.). Новосибирск: ИК СО РАН, 2015. С. 23.
28. Совершенствование синтеза 2,7-дигидроксифлуоренона в производстве Тилорона с применением роторно-пульсационного аппарата / Ю.А. Крюков [и др.] // Химико-фармацевтический журн. 2010. № 8. С. 43–45.
29. Пат. 2448709 РФ. Способ получения Налтрексона / С.В. Сысолятин [и др.]. Оpubл. 30.11.2015.
30. Крюков Ю.А. Разработка новой технологии получения лекарственной субстанции Тилорона // Тез. докл. III Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева “Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности” (Москва, 25 окт. 2011 г.). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 182–183.
31. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана / С.В. Сысолятин [и др.] // Успехи химии. 2005. № 8. С. 830–838.
32. Сысолятин С.В., Сакович Г.В., Сумрачев В.Н. Методы синтеза полициклических нитраминов // Успехи химии. 2007. № 7. С. 724–731.
33. A new catalyst for an old process driven by environmental issues / L. Abrams [et al.] // Surface science and catalysis. 2000. Vol. 130. P. 455–460.
34. Новый углеродный катализатор для химических процессов / Ю.В. Суrowикин [и др.] // Рос. хим. журн. 2006. № 1. С. 58–59.
35. Пат. 2083506 РФ. Способ получения питьевой воды / В.Ф. Суrowикин [и др.]. Оpubл. 10.07.1997.

36. Суровикин Ю.В., Суровикин В.Ф., Цеханович М.С. Применение мезопористого углерод-углеродного сорбента в подготовке минеральной питьевой воды // Сб. материалов науч.-практ. конф. "Химия XXI век: новые технологии, новые продукты" (Кемерово, 11–14 мая 2004 г.). Кемерово, 2004. С. 133–135.
37. Пат. 2141376 РФ. Углеродсодержащий сорбент и способ его получения / В.Н. Митькин [и др.]. Оpubл. 20.11.1999.
38. Пат. 2172644 РФ. Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути / В.Н. Митькин [и др.]. Оpubл. 27.08.2001.
39. Пат. 2264856 РФ. Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути / Л.М. Левченко [и др.]. Оpubл. 27.11.2005.
40. Исследование окисленных и модифицированных углеродных материалов как сорбентов ртути / Л.М. Левченко [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 6. С. 709–724.
41. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Исследование процессов сорбции йода и ртути из водных растворов углеродными сорбентами // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 2. С. 181–187.
42. Йодированный углеродный материал как хемосорбент ртути / Б.М. Шавинский [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. № 4. С. 449–454.
43. Применение новых углерод-углеродных сорбентов для очистки технологических растворов от органических примесей в гидрометаллургии кобальта / Ю.В. Суровикин [и др.] // ХТТ. 2014. № 6. С. 47–56.
44. Карнаухов А.П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения // Кинетика и катализ. 1971. № 4. С. 1025–1033.
45. Medalia A.I., Heckman F.A. Morphology of aggregates. – II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy // Carbon. 1969. Vol.7. P. 567–582.
46. Medalia A.I. Morphology of aggregates: I. Calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocks // J. Colloid Interface Sci. 1967. Vol. 24. P. 393–404.
47. Карнаухов А.П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения // Кинетика и катализ. 1971. № 5. С. 1235–1242.
48. Суровикин Ю.В. Получение углеродного материала при термическом разложении углеводородов на гранулированной саже в подвижном слое / дис. ... канд. хим. наук: 02.17.07. М., 1990. 208 с.
49. Суровикин Ю.В. Кинетика уплотнения гранул технического углерода пироуглеродом в движущемся слое // Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров: Матер. III Всес. семинара. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. С. 217–224.
50. Dollimore D., Heal G.R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // J. Appl. Chem. 1964. Vol.14. P.109–114.
51. Исследование печного процесса получения электропроводящего технического углерода / В.Ф. Суровикин [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. Вып. 4. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. С. 16–26.
52. Суровикин Ю.В. Кинетические закономерности образования пироуглерода на пористом материале // Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров: материалы III Всес. семинара. Ч. II. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. С.190–195.
53. Суровикин Ю.В. К вопросу о глубине проникновения реакции при пиролитическом уплотнении гранулированного дисперсного углерода // Адсорбция и хроматография макромолекул: Тр. Междунар. (4-го нац.) симп. М.: Изд-во ПАИМС, 1994. С. 142–145.
54. Суровикин Ю.В. Кинетика образования пироуглерода из этилена на поверхности гранулированного дисперсного углерода в подвижном слое // Адсорб-

ция и хроматография макромолекул: Тр. Междунар. (4-го нац.) симп. М.: Изд-во ПАИМС, 1994. С. 146–149.

55. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 264 с.

56. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 303 с.

57. Структура и свойства нанодисперсного глобулярного углерода после термоокислительной обработки водяным паром / Ю.В. Суровикин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 6. С. 577–583.

58. Влияние термоокислительной обработки на структуру и электропроводность частиц нанодисперсного технического углерода / Ю.В. Суровикин [и др.] // ХТТ. 2014. № 6. С. 67–78.

59. Суровикин Ю.В. Выделение и исследование пироуглеродной матрицы, сформированной в нанопористом пространстве // Тез. докл. IV Всеросс. науч. молодеж. шк.-конф. “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии” (Омск, 12–18 мая 2014 г.). Новосибирск: ИК СО РАН, 2014. С. 39–40.

60. Surovikin Yu.V., Likholobov V.A., Syrieva A.V. Properties of the granular nanocomposite pyrocarbon matrix // IEEE Conference 2016 Dynamics of systems, mechanism and machines, Omsk, 2016. DOI:10.1109/ Dynamics.2016.7819092.

61. Суровикин Ю.В. Функциональные углеродные нанокompозиты для различных областей применения // Материалы VIII Междунар. симп. «Горение и плазмохимия» и науч.-техн. конф. “Энергоэффективность-2015” (Алматы, 16–18 сент. 2015 г.). Алматы: Казак университет, 2015. С. 35–38.

62. Synthesis and investigation of heterocarbon supports and catalysts on their base for oxidation-reduction reactions / Yu.V. Surovikin [et al.] // Abstracts II International symposium on carbon for catalysis “Carbocat II” (St. Petersburg, Russia, 11–13 July 2006). Novosibirsk: BIC SB RAS, 2006. P. 198–199.

63. Получение и исследование кремнийсодержащего нанодисперсного углерода / Ю.В. Суровикин [и др.] // ЖПХ. 2010. № 4. С. 534–539.

64. Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А. Синтез и свойства нового поколения углеродных материалов семейства Сибунит, модифицированных соединениями кремния // ХТТ. 2014. № 6. С. 12–26.

65. Template approaches to preparing porous carbon / F. Su [et al.] // Chemistry and physics of carbon / Ed. L.R. Radovic. Vol. 30. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 63–128.

66. Sakintuna B., Yürüm Y. Templated porous carbons // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 2893–2902.

67. Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А., Сырьева А.В. Свойства пироуглеродной матрицы гранулированного нанокompозита // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. № 1. С. 288–295.

68. Simon P., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors // Nature Materials. 2008. Vol. 7. P. 845–854.

69. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // J. Power Sources. 2006. Vol. 157. P. 11–27.

70. Денщикова К.К. Пределные значения характеристик двойнослойных суперконденсаторов // Сб. тез. докл. Юбилейной науч. конф., посвященной 50-летию ОИВТ РАН. (Москва, 21 окт. 2010 г.). М.: ОИВТ РАН, 2011. С. 348–351.

71. Денщикова К.К. Суперконденсаторы: принцип построения, техника и применения [Электронный ресурс]. URL: http://www.jiht.ru/science/science_council/presentations/denshchikov/ / Ученый совет 2013 финал.pdf.

72. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / J. Chmiola, [et al.] // Science. 2006. Vol. 313. P. 1760–1763.

73. 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrabutylborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors / K.K. Denshchikov [et. al.] // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 7506–7510.
74. Измайлова М.Ю., Деньщиков К.К., Новиков В.Т. Применение ионных жидкостей в качестве электролита электрохимического двойнослойного суперконденсатора // *Альтернативная энергетика и экология*. 2009. № 11. С. 109–113.
75. Implementation of ionic liquids as activating media for polycondensation processes / Ya.S. Vygodskii [et al.] // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 5031–5045.
76. Синтез и ионная проводимость полимерных ионных жидкостей / Я.С. Выгодский [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2007. № 3. С. 413–420.
77. Испытания наноструктурированных углерод-углеродных материалов в составе суперконденсаторов с неводным электролитом / Ю.В. Суровикин [и др.] // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2014. № 3. С.114–117.
78. Surovikin Yu.V. Carbon nanocomposites for electrochemical capacitors // *Procedia Engineering*. 2015. Vol.113. P. 511–518.
79. Суровикин В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов // *Рос. хим. журн*. 2007. № 4. С. 92–98.

ГЛАВА 9

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

З.А. Мансуров, Г.Т. Смагулова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Институт проблем горения,
050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, Казахстан
zmansurov@kaznu.kz*

DOI: 10.31857/S9785907036383000009

ВВЕДЕНИЕ

Еще в каменном веке человек научился применять горение на практике. В области практического использования процесса горения можно выделить два очень важных направления: энергетическое и химико-технологическое. В первом случае используют тепло реакции горения и очень часто, но не всегда, энергию расширяющихся газообразных продуктов. Во втором случае представляет интерес сам продукт горения, который является целевым веществом химико-технологического процесса [1]. Горение является сложным многостадийным процессом и давно используется для решения ряда фундаментальных и практических задач. Горение в различных его проявлениях используется для получения разнообразных наноматериалов различного функционального назначения [2].

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ

Существуют различные методы получения кристаллических материалов с заданной структурой и характеристиками, среди которых механохимический синтез, термолиз, плазмохимический синтез, конденсационный метод, золь-гель и др. Метод жидкофазного горения (solution combustion synthesis) является одной из модификаций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Главным отличающим фактором является то, что процесс синтеза заключается в протекании самоподдерживающейся реакции в жидкой среде (рис. 1).

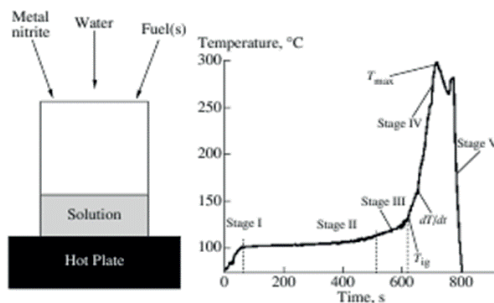


Рис. 1. Иллюстрация процесса Solution Combustion Synthesis [3].

Как и в традиционном СВС-процессе, исходная система содержит горючее и окислитель. Благодаря своей простоте, широкому диапазону применения и возможности получать продукты с заданным составом, структурой и свойствами, синтез жидкофазным горением является популярным методом получения широкого спектра материалов. Метод жидкофазного горения основан на системе окислительно-восстановительных реакций. Нагревание до умеренных температур приводит к началу сильно экзотермической окислительно-восстановительной реакции, которая обеспечивает энергию образования оксида металла. Метод жидкофазного горения был предложен Дж. Дж. Кингслеем и К.С. Патилом в 1988 году [4-6]. В процессе горения протекает экзотермическая реакция между окислителем (в основном нитраты) и органическим топливом, например, мочевиной, глицином или карбогидразидом. При применении этого метода происходит предварительное смешение окислителя и восстановителя в водной среде, и после обезвоживания при относительно невысокой температуре (300-500 °C) практически мгновенно начинается реакция с нагревом системы до температур 1000-2000 °C [7].

Процессы синтеза жидкофазным горением можно классифицировать в соответствие с химическим составом топлива, окислителя и растворителя (табл. 1) [8]. Различные типы органических топлив или их смесей обычно растворяют в растворителе с гидратами нитратов металлов. Применение нитратов металлов обусловлено их хорошей растворимостью в воде и относительно низкой температурой разложения, что приводит к образованию активного кислорода. В некоторых случаях, когда нитраты недоступны, используются другие соединения металлов (гидроксиды, сульфаты и др.).

Таблица 1. Наиболее часто используемые компоненты для приготовления исходного раствора для процесса жидкофазного горения [8].

Окислитель	Горючее	Растворитель
Нитраты металлов	Мочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	Вода
Гидраты металлов	Глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	Углеводороды:
Нитрат аммония	Сахароза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	Керосин
	Глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	Бензол
	Лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Спирты:
	Топливо на основе гидразина	Этанол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
	Карбогидразин ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$)	Метанол (CH_4O)
	Оксалилгидразид ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$)	Фурфуриловый спирт ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$)
	Гексаметилентетрамин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)	2-метоксиэтанол ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)
	Ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	Формальдегод (CH_2O)

Многообразие, гибкость и адаптивность метода жидкофазного горения позволяет создавать новые химические и технологические пути для синтеза широкого спектра наноматериалов. С момента открытия данного метода наблюдается значительный рост публикаций, посвященных жидкофазному горению. На рис. 2 представлен график роста публикаций по данной тематике [8].

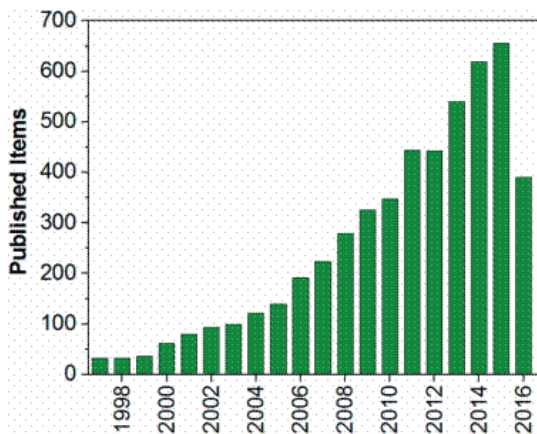


Рис. 2. Количество ежегодно публикуемых статей по жидкофазному горению согласно Web of Science (до августа 2016 г.) [8].

За последние 20 лет опубликовано более 5000 статей и более 650 только в 2015 году. Этот рост можно объяснить простотой технического исполнения, а также рядом важных практических приложений.

В работе [9] рассмотрено влияние гексаметилентетраамина, как нового восстановителя в жидкофазном высокотемпературном самораспространяющемся синтезе сложных металлических оксидов (двойные, тройные и четверные), в частности оксидов циркония, церия, а также перовскитов на основе лантана, марганца и скандия. Указывается, что гидразин, используемый в процессах жидкофазного горения в качестве восстановителя, является высоко канцерогенным веществом. А мочевины, используемая для синтеза оксидных систем на основе алюминия, требует высоких температур (около 1500 °C), поэтому, по мнению авторов, необходим поиск альтернативных восстановителей. В данной работе показаны преимущества использования гексаметилентетраамина, который также известен, как гексамин или уротропин. В статье также представлен предполагаемый механизм жидкофазного горения. Температура горения в зависимости от исходного состава компонентов находилась в интервале 350-1300 °C.

Интересно, что некоторые из используемых восстановителей являются специфическими для образования различных оксидов, например, мочевины - для оксида алюминия; глицин - для оксида хрома [10] и т.д. Эти восстановители выполняют две функции:

1. являются источником C и H, которые при сгорании образуют CO_2 и H_2O с выделением тепла;
2. образуют комплексы гомогенных смесей катионов в растворе.

МЕТОД ПРОПИТКИ

Отличительной чертой метода жидкофазного горения является то, что данный метод является гибким по отношению к вариации условий проведения процесса синтеза. В работе [9] авторы применили метод жидкофазного горения для пропитки пористых систем. В качестве пористой системы мо-

гут выступать различные горючие материалы, при этом важно, чтобы основная часть продуктов горения пористой матрицы переходила в газообразное состояние, чтобы получаемый материал был чистым и не загрязнялся нежелательными компонентами. Авторы [10] в качестве основы для протекания процесса использовали тонкий слой чистой целлюлозной бумаги, так как данный материал имеет высокие значения удельной поверхности и хорошо поглощает водные растворы. Кроме того, остаточная зола после сжигания бумаги на воздухе составляет менее чем 0,2 масс. %. Кроме целлюлозы можно использовать углеродные нанотрубки и другие материалы. Общая схема метода пропитки с применением жидкофазного горения представлена на рис. 3. Она включает пропитку бумаги раствором, содержащим соль металла и горючее, с последующей сушкой комплексной реакционной системы для уменьшения количества воды, и дельнейшее инициирование реакции с образованием конечного продукта.

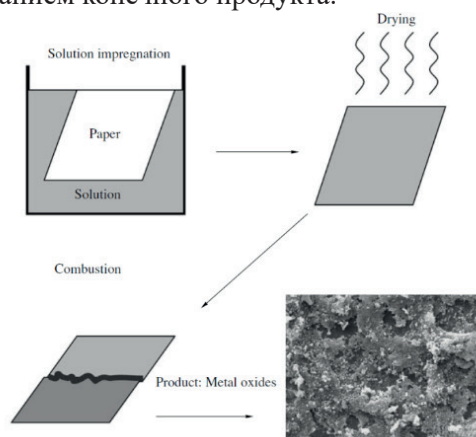


Рис. 3 .Общая схема метода пропитки с применением жидкофазного горения [10].

Для данного метода существует два разных режима горения (рис. 4): режим медленного распространения пламени (а) и режим быстрого распространения пламени (б). Медленно распространяющийся тлеющий режим (0,1-1 мм/с) приводит к более высокому выходу продукта и большей удельной поверхности.

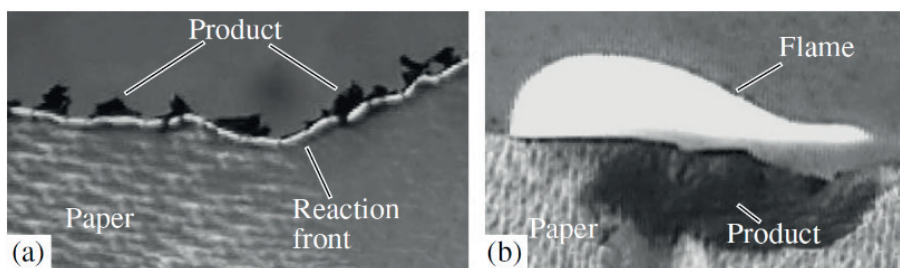


Рис. 4. Режимы горения: (а) режим медленного распространения пламени и (б) режим быстрого распространения пламени [10].

Одним из примеров применения данного метода является получение перовскита SrRuO_3 . Из-за высокой температуры плавления нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и низкой экзотермичности восстановления нитрата рутения получение его невозможно или неэффективно другими методами жидкофазного горения. Метод объемного жидкофазного горения дает только 30 % выхода продукта. Метод пропитки с применением жидкофазного горения позволяет получить высокий выход конечного продукта. Для этого готовили раствор путем смешивания соответствующих нитратов металлов с глицином в стехиометрическом соотношении ($\phi = 1$) и пропиткой тонкой (1 мм) целлюлозной бумаги.

Метод жидкофазного горения чаще всего применяется для получения наноструктурированных оксидов и объемных металлических материалов. В работе [11] авторы представили результаты одностадийного синтеза методом жидкофазного горения с высокой площадью поверхности ($155 \text{ м}^2/\text{г}$) Ni-катализаторов, нанесенных на коллоидный диоксид кремния (SiO_2). Для этого пористый SiO_2 был пропитан смесью нитрата никеля, глицина, нитрата аммония. Синтез проводили в инертной атмосфере (аргон, гелий) (рис. 5).

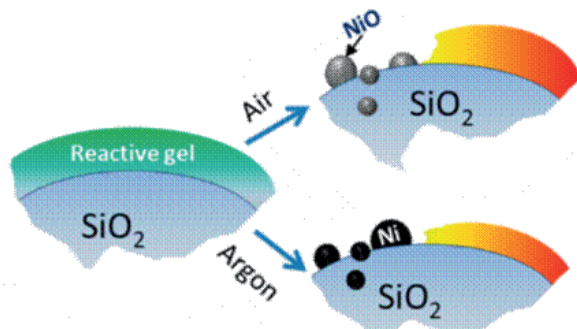


Рис. 5. Одностадийный синтез Ni или NiO-катализаторов, нанесенных на диоксид кремния (SiO_2), полученных методом жидкофазного горения [11].

Размер наночастиц никеля на поверхности SiO_2 был равен 5 нм. Приготовленный таким образом катализатор на основе Ni/SiO_2 обладает высокой активностью в процессе разложения этанола и отличной стабильностью без существенного изменения активности катализатора за 100 часов работы.

В Институте проблем горения ведутся работы по применению метода «solution combustion» для каталитического превращения углеводородного сырья в синтез-газ и этилен. В разработке катализаторов для этих процессов большое значение имеет способ приготовления. Метод приготовления определяет степень дисперсности, распределение активной фазы на поверхности носителя, структуру катализатора и должен обеспечивать получение из каталитически активного композиционного материала такого контакта, который бы имел достаточно большую поверхность активного компонента, доступную для реагирующих веществ [12-15]. Метод «solution combustion», являющийся одним из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, был применен, наряду с другими методами, для приготовления катализаторов превращения углеводородного сырья в синтез-газ и этилен.

Природный газ является наиболее распространенным источником получения энергии и новых химических соединений: синтез - газа, водорода, олефинов и др. Синтез-газ представляет собой сырье для получения оксигенатов (метанола, диметилового эфира и др.), а также для получения жидких и твердых углеводородов по методу Фишера-Тропша [16]. Водород, входящий в состав синтез-газа, находит применение в ряде крупнотоннажных химических процессов (производство аммиака, гидроочистка топлив, гидрокрекинг нефтяного сырья, изомеризация *n*-алканов и др.). В будущем водород может найти широкое применение, как альтернативное моторное топливо [17].

Существует несколько методов каталитической переработки метана в синтез-газ и водород – паровый риформинг, парциальное окисление и углекислотная конверсия. Парциальное окисление метана в присутствии кислорода (ПОМ) в синтез-газ широко исследуется как в части технологии процесса, так и разработки катализаторов. К настоящему времени уже разработаны эффективные катализаторы на основе благородных металлов, а также Ni, Co - перовскиты, содержащие РЗЭ, промотированные Pt, Fe, Cu [18, 19]. Методом парциального окисления можно получить привлекательное соотношение H_2/CO (1:1). Основные усилия в данной области направлены на разработку устойчивых к коксообразованию катализаторов, а также улучшению технологии процесса [20].

Другим важным процессом является получение этилена из возобновляемого источника – биоэтанола. Производство этилена занимает первое место по объему среди базовых нефтехимических продуктов. На его основе вырабатывается большинство продуктов органического синтеза и полимерных материалов, таких как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, этиленоксид и этиленгликоль и др. [21]. Для получения олефинов (этилена) в процессе конверсии биоэтанола исследованы церийсодержащие катализаторы. Принятый в промышленности синтез олефинов (в том числе этилена) с использованием в качестве сырья нефтяных фракций, природных и нефтяных газов осуществляется через крекинг-процесс или синтез-газ, а также через промежуточную стадию парового риформинга. Указанные процессы являются многостадийными и энергоемкими. Поэтому, в связи с сокращением природных ресурсов и обострением экологических проблем, актуальной становится задача получения этилена из биоэтанола на основе каталитических технологий и создания максимально активных, селективных, стабильных и недорогих катализаторов. Новые каталитические процессы превращения биоэтанола являются экономически рентабельным и высокоэффективным производством благодаря их низкой стоимости. Потребление этилена в мире уже превысило 160 млн. тонн в год [22]. Поэтому каталитическая переработка биоэтанола в этилен является актуальной как в научном, так и практическом плане.

В настоящей работе исследованы каталитические системы для процессов окислительной конверсии метана в присутствии кислорода и превращения биоэтанола в этилен, приготовленные различными методами.

Эксперименты по испытанию эффективности работы никельсодержащих катализаторов проводили на автоматизированной проточной каталитической установке (ПКУ-1). Установка состоит из трех основных ча-

стей - подготовка исходной газовой смеси, каталитический кварцевый реактор проточного типа и хроматограф для анализа газов. Продукты реакции идентифицировали хроматографически на приборе «ХРОМОС ГХ-1000» с использованием метода абсолютной калибровки и детекторов по теплопроводности. Условия проведения процесса: давление 0,1 МПа, температура задавалась в интервале 600-900 °С. Катализаторы готовили методом совместной капиллярной пропитки носителя по влагоемкости растворами азотнокислых солей и методом «Solution combustion» с последующей сушкой при 350 °С (2 часа) и прокаливанием при 550 °С в течение трех часов.

Тестирование каталитической активности разработанных церийсодержащих катализаторов в процессе конверсии биоэтанола в ценные продукты проводили на автоматизированной каталитической установке (ПКУ-2 ВД) высокого давления. Установка включает следующие узлы: блок регулятор расхода газов, жидкостной насос, реактор из нержавеющей стали, испаритель (газопаровой), коммутатор, сепаратор и блок управления. В установке используются тепловые регуляторы расхода газов, на которые из баллонов подаются исходные газы под давлением от 1 до 5,5 МПа. Для приготовления нанофазных катализаторов применяли метод капиллярной пропитки и метод “solution combustion”. Продукты реакции в процессе конверсии биоэтанола идентифицировали на приборе «ХРОМОС ГХ-1000» с использованием детекторов по теплопроводности и метода абсолютной калибровки. Разделение компонентов проводился на трех колонках (длина – 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненных цеолитом NaX (2 колонки) и поропак-ом-Т, газы носители - гелий и аргон. Физико-химические характеристики катализаторов были исследованы методами электронной микроскопии (ЭМ), Брунауэра-Эмметта-Тейлора (БЭТ) и температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ). Катализаторы были приготовлены методами капиллярной пропитки по влагопоглощению носителя, а также методом «solution combustion».

Эффективность работы никельсодержащих катализаторов в процессе парциального окисления метана была изучена в интервале температур 600 – 900 °С при объемной скорости 1000 ч⁻¹ и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$. В табл. 2 представлены полученные данные при оптимальной температуре реакции 750 °С. Как видно из таблицы, наиболее эффективную каталитическую активность показал катализатор Ni-Co/ γ - Al_2O_3 , который был приготовлен методом «solution combustion»

Таблица 2. Влияние метода приготовления катализатора на концентрацию продуктов реакции.

Катализаторы	X_{CH_4} , %	C_{H_2} , об. %	C_{CO} , об. %	C_{CO_2} , об. %
Ni-Co/ γ - Al_2O_3 (метод капиллярной пропитки)	95	47	37	0,5
Ni-Co/ γ - Al_2O_3 (метод «solution combustion»)	95	48	38	0,3

На катализаторе Ni-Co/ γ - Al_2O_3 , приготовленном методом капиллярной пропитки по влагоемкости носителя, конверсия метана составляет 95 об. %,

выход - водорода 47 об. %, оксида углерода - 37 об. %, тогда как на этом же катализаторе, приготовленном методом «solution combustion» конверсия метана достигает 95 об.%, выход водорода -47 об. %, оксида углерода - 38 об. %.

В следующей серии опытов эти же методы были применены для синтеза разработанного нами 0,5 % масс. CeO_2/CaA катализатора для получения этилена из возобновляемого сырья - биоэтанола.

На рис. 6 представлены результаты влияния различных методов приготовления на активность 0,5 масс. % CeO_2/CaA катализатора в реакции превращения биоэтанола в этилен. Из рисунка видно, что при превращении биоэтанола на катализаторе 0,5 масс. % CeO_2/CaA , приготовленном методом пропитки носителя по влагеомкости, концентрация этилена в продуктах реакции составляет 67 об. %. Приготовление катализатора 0,5 масс.% CeO_2/CaA , методом «solution combustion» приводит к тому, что его активность повышается на 22 об. %, и концентрация этилена достигает значения 89 об. %.

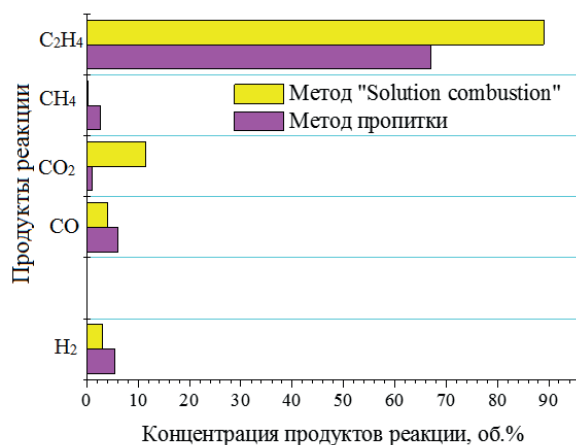


Рис. 6. Влияние метода приготовления катализатора на каталитическую активность 0,5 масс. % CeO_2/CaA в превращении биоэтанола в этилен.

Таким образом, наиболее эффективным из исследованных методов приготовления катализаторов является «solution combustion», позволяющий достигать концентрации этилена 89 об. %. Результаты по установлению взаимосвязи физико-химических характеристик цериевого катализатора с его каталитической активностью в процессе конверсии биоэтанола показали, что приготовление катализатора методом «solution-combustion» приводит к увеличению текстурных характеристик катализатора: удельной поверхности от 335 до 383,6 $\text{м}^2/\text{г}$, удельного объема пор до 0,17 $\text{м}^3/\text{г}$, среднего размера пор до 1,72 нм. Увеличивается дисперсность частиц катализатора, образуются наночастицы с размерами 5-8 нм. Эти данные коррелируют с каталитической активностью катализатора в конверсии биоэтанола: по мере увеличения удельной поверхности катализаторов от 335,3 до 383,6 $\text{м}^2/\text{г}$ и уменьшения размера частиц от 20-30 нм до 5-8 нм выход этилена повышается от 67 до 89 об. %. По результатам ТПВ установлено, что пригото-

ние 0,5 % CeO_2/CaA катализатора методом «solution-combustion» приводит к увеличению концентрации оксида церия на поверхности носителя, так что активные центры становятся более доступными для биоэтанола. Данные изменения благоприятно влияют на каталитическую активность 0,5 % Ce/CaA катализатора в конверсии биоэтанола в этилен.

Таким образом, среди исследованных методов превращения углеводородного сырья в синтез-газ и этилен в обоих случаях метод «solution-combustion» оказался лучшим.

МЕТОД ПРОПИТКИ НА ТКАННЫХ НОСИТЕЛЯХ

Для процессов углекислотной конверсии метана, а также глубокого окисления углеводородов наиболее часто используются катализаторы на основе благородных металлов на различных носителях, в основном на оксиде алюминия. Однако высокая стоимость этих металлов требует поиска катализаторов, которые по своим свойствам и каталитической активности не будут уступать катализаторам с благородными металлами. Проведенные предварительно эксперименты [23] на биметаллических Co-Ni катализаторах на основе углеткани показали в реакции УКМ достаточно высокую активность.

Синтез наноразмерных катализаторов для углекислотной конверсии метана в синтез-газ рассмотрен в [24]. Разработаны катализаторы оксидов металлов (CoO , NiO) на основе стеклоткани методом жидкофазного горения [25]. Для приготовления основы катализаторов в качестве носителя использована Na-Si - стеклоткань марки КС-11-ЛА (88) (температурный интервал работы для данной марки стеклоткани составляет 1000-1200 °С). Оксиды Ni и Co наносились на поверхность стеклотканной матрицы методом жидкофазного горения. Были синтезированы низкопроцентные (не более 1 %) образцы данных катализаторов (табл. 3, ИК1-ИК5).

Таблица 3. Условия синтеза стеклотканных катализаторов.

№	$\text{C}_{\text{кат}}$ (%)	Co/Ni , %	Глицин, моль
ИК1	1,0	100/0	4,0
ИК2	1,0	70/30	4,0
ИК3	1,01	50/50	4,04
ИК4	1,0	30/70	4,0
ИК5	1,0	0/100	4,0

Раствором из азотнокислых солей кобальта, никеля и глицина пропитывали стеклоткань размером 5x5 см с учетом ее влагоёмкости, затем образец подсушивали в течение 30 минут на воздухе при температуре 100 °С. Как показали проведенные физико-химические исследования, образование наночастиц с размерами от 10 до 50 нм происходило при прокаливании образцов в термостате при температуре 400-450 °С в течение 1 часа, что сопровождалось (в случае концентраций активного компонента $\geq 1\%$) слабо различимым голубоватым свечением. На рис. 7 показана последовательность стадий синтеза образцов стеклотканных катализаторов.

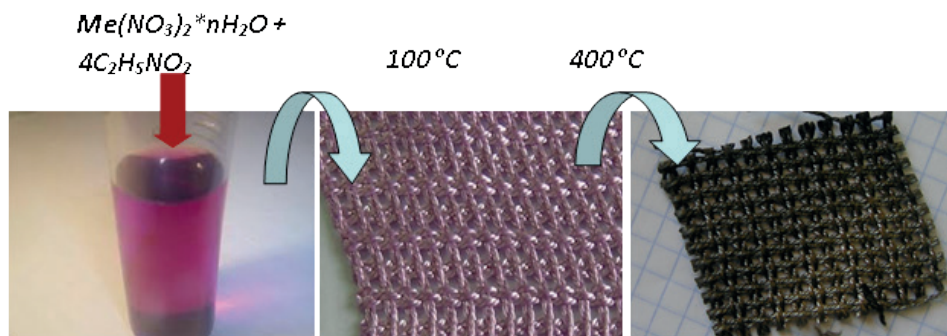
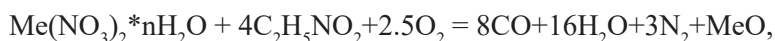


Рис. 7. Последовательность стадий синтеза образцов стеклотканых катализаторов.

Метод жидкофазного горения исходных компонентов отвечает следующей реакции:



где $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – глицин, который выступает в роли восстановителя. Дополнительный недостающий кислород поступает из атмосферного воздуха. Исследование поверхности стеклотканного образца методами СЭМ и ПЭМ показало, что активный компонент диспергирован в основном в виде отдельных частиц размером порядка 10 нм и меньше, которые образуют оксидную пленку.

На рис. 8а представлено трехмерное изображение отдельных частиц катализатора 1.0-КС-0/100, которые были отделены от подложки с помощью ультразвукового диспергатора. ПЭМ снимок катализатора 0.8-КТ-60/40 (рис. 8б) показал, что на поверхности стеклоткани присутствуют частицы кобальта и никеля с размерами порядка 5-20 нм.

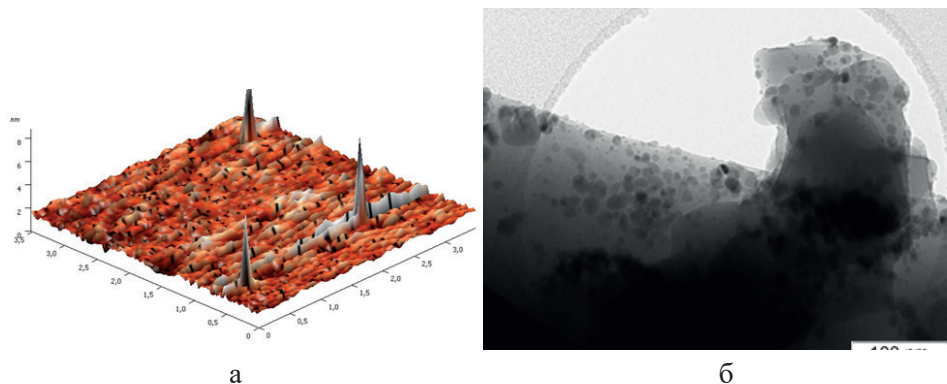


Рис. 8. АСМ снимок катализатора 1.0-КС-0/100 (а), и ПЭМ снимок катализатора 0.8-КТ-60/40 (б).

В связи с постоянным снижением запасов нефти в мире возникает острая необходимость в новых источниках чистого альтернативного топлива. Известно, что в качестве такого топлива может выступать диметиловый эфир, синтез-газ для получения которого может быть получен методом углекислотной конверсии метана.

Среди исследованных каталитических систем реакции УКМ и других углеводородов известны нанесенные никелевые ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 и Ni_3Al) и кобальт-никелевые катализаторы, сосажденные Ni-Mg контакты ($\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$), катализаторы на основе благородных металлов. Изучены зависимости конверсии исходных веществ, метана и углекислого газа, а также значений выходов целевых продуктов реакции – водорода и монооксида углерода от температуры и времени катализа. Образец ИК1 показал достаточно высокую активность: установлено, что при температуре 745°C выход синтез газа достигает 32 % H_2 и 46 % CO . При этой же температуре конверсия CH_4 составляет 30 %, CO_2 – 80 %. Образцы катализаторов с нанесенным оксидом кобальта проявляют высокую активность в реакции углекислотной конверсии метана. Следует отметить, что в сравнении с промышленным катализатором ГИАП-18, стеклотканый катализатор ИК1 зауглероживается значительно медленнее, и после трех часов работы степень зауглероживленности составила для ИК1 не более 0,5 %.

В работе [26] в качестве контактных масс углекислотной конверсии метана исследованы интерметаллиды переходных металлов (системы Ni-Al , Co-Al), синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Несмотря на высокую активность при температурах выше 1010 К системы на основе Ni_3Al , после каталитических исследований обнаружены фазы карбида никеля, кобальта и графитоподобного углерода, что свидетельствует о зауглероживании катализатора.

В связи с этим в настоящее время идет поиск новых каталитически-активных соединений, способных как по активности, так и по устойчивости стать альтернативой никелевым контактам. В данной работе исследована каталитическая активность полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана.

В работах [27, 28] представлены результаты синтеза катализаторов на основе стеклоткани, допированных оксидами кобальта, никеля, алюминия и лантана. Проведены предварительные эксперименты по выявлению каталитической активности синтезированных образцов в реакции углекислотной конверсии метана. Образцы катализаторов готовили на основе стеклоткани марки КТ-11-ТО, выдерживающей температуру 1200°C . Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [29].

Активность катализаторов проверяли on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000». Анализ проводили на насадочных колонках с внутренним диаметром 3 мм, длиной 2 м, заполненных сорбентами NaX (2 колонки) и Porapak N (1 колонка). В качестве газов-носителей выступали He и Ar . Использовали детекторы по теплопроводности. Для обработки хроматограмм использовалась абсолютная калибровка по чистым газам: водород, метан, диоксид углерода, монооксид углерода, этан, этилен, пропан, пропилен с последующим построением графика.

Подача исходной газовой смеси ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 \sim 1$) происходила с применением предварительно калиброванных манометров и измерителей газовых потоков ИРГ-3. Так как в процессе каталитической реакции за счет роста

количества частиц наблюдалось возрастание скорости потока на выходе реактора – его регистрировали с помощью прибора «Метка», также имеющего ПО с выходом на компьютер.

Эксперименты, проведенные авторами ранее с введением в состав катализатора кроме оксидов Co, Ni оксидов Cd и Ba, показали их слабую каталитическую активность: конверсия метана и диоксида углерода достигали 45 - 50 %, а выход водорода и монооксида углерода был на уровне 14,5 - 20 % при температуре 850 °C. В связи с этим были синтезированы контакты с введением других оксидов металлов.

В [30] исследованы каталитически-активные системы на основе оксидов Co, Ni и Cr с варьированием состава компонентов. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наиболее активным катализатором является состав, содержащий 1 % MgO, 0,8 % NiO и 0,2 % Cr₂O₃. Восстановителем являлся глицин. Исследование каталитической активности проходило при температуре реакционной зоны 850 °C. Превращение исходных компонентов K(CH₃) и K(CO₂) составило 93,2 и 99,1 %, соответственно, а выход синтез-газа (H₂ и CO) - 40,3 и 45,4 %. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой каталитической активности данного образца катализатора, при этом соотношение H₂/CO = 0,9 близко к 1.

В работах [31-36] представлены результаты исследования каталитических систем, состоящих из MgO, NiO и CoO. При синтезе каталитических образцов в качестве восстановителя использована лимонная кислота. Содержание активных компонентов варьировалось в интервалах: MgO - 0,5 ÷ 3 %, NiO - 0 ÷ 1,5 % и CoO - 0 ÷ 1,5 %. Синтезировано 16 образцов катализаторов и проверена их каталитическая активность при варьировании температуры реакционной зоны от 600 до 850 °C и объемной скорости реакционной смеси, проходящей через катализатор в интервале 4000 – 12000 ч⁻¹. Как показали эксперименты, конверсия исходных компонентов оказалась ниже, чем при использовании в качестве восстановителя глицина, и составляла для метана в лучшем эксперименте MgO - 3 %, NiO и CoO по 1,5 %, T - 850 °C, Q - 4800 ч⁻¹ порядка 89,7 %, а для CO₂ - 98 %. Выход продуктов реакции также показал заниженные значения: H₂ - 37,3 % и CO - 44,2 %. Расчет материального баланса показал, что в данном эксперименте наблюдается дисбаланс по углероду, составляющий 11 %, что указывает на протекание процессов карбонизации на поверхности катализатора.

Для сравнения влияния природы восстановителя была исследована та же полиоксидная система, включающая в себя MgO, NiO и CoO, но в качестве восстановителя в процессе синтеза методом «solution combustion» был применен карбамид. Сравнение экспериментальных данных для катализаторов, синтезированных с лимонной кислотой и карбамидом, показало преимущество последнего. При температуре 850 °C наилучшие результаты наблюдаются для образцов состава: 0,5 % MgO + 0,5 % NiO + 1 % CoO - выход H₂ - 38,4 %, выход CO - 46 %; 1 % MgO + 1 % NiO - выход H₂ - 41,7 %, выход CO - 49 %; 3 % MgO + 1,5 % NiO + 1,5 % CoO - выход H₂ - 43,6 %, выход CO - 52,4 %.

В ходе исследований также были синтезированы каталитические системы, имеющие в своем составе оксид лантана (0,5 %), никеля (0,5 %) и ко-

бальта (1 %) с различными восстановителями, такими как лимонная кислота, карбамид и глицин.

Каталитическая активность полученных контактов была исследована в процессе УКМ. Из полученных данных следует, что применение в качестве восстановителя лимонной кислоты в системе $\text{LaO}-0,5\% + \text{NiO}-0,5\% + \text{CoO}-1\%$ лимонная кислота, не смотря на достаточно высокую конверсию, не желательно, так как наблюдаются достаточно высокие процессы карбонизации.

По полученным результатам видно, что на катализаторе $\text{LaO}-0,5\% + \text{NiO}-0,5\% + \text{CoO}-1\%$ /глицин при температуре 850°C конверсия исходных компонентов составляет 67,5 % для метана и 77,2 % для углекислого газа соответственно. При этом выход водорода составляет 26,4 %, а монооксида углерода - 34,6 %. Определено, что процесс на катализаторе того же состава, но при использовании в качестве восстановителя карбамида, характеризуется большей каталитической активностью по конверсии и выходу целевых продуктов. Конверсия метана достигает 83,9 %, а диоксида углерода - 93,7 %, а выход H_2 и CO - 39,5 и 47,2 %, соответственно, при этом количество образующегося углерода составляет около 3,5 %

Экспериментальные исследования авторов оказывают, что наилучший результат, полученный при 850°C , относится к образцу состава 1 % Al_2O_3 + 1 % NiO , для которого конверсия метана достигает 87,8 %, диоксида углерода - 95,6 %, а выход синтез-газа для H_2 - 40,6 % и CO - 48 %. Был проведен дополнительный синтез образцов с использованием в качестве восстановителя глицина при температурах от 600 до 850°C . Наилучшим контактом является образец состава 2 % MgO + 1,5 % NiO + 1,5 % CoO с конверсией метана 88,8 %, диоксида углерода 95,1 % и хорошим выходом H_2 и CO - 40,7% и 50,68%, соответственно, при практически полном отсутствии коксообразования.

Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности в системе, включающей в себя $\text{MgO}-\text{NiO}-\text{CoO}$ (восстановитель - карбамид), в зависимости от температуры и объемной скорости подачи исходных компонентов. Концентрация оксида магния в катализаторе варьировалась от 0,5 до 3,0 % (0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 %), содержание оксида никеля и оксида кобальта изменяли от 0 до 1,5 % (0; 0,5; 1,0 и 1,5 %). Получены зависимости конверсии и выхода синтез газа от температуры процесса УКМ. На рис. 9 представлена зависимость конверсии (а) и выхода синтез газа от температуры реактора. Видно, что при указанных условиях проведения процесса УКМ (рисунок 9а) конверсия метана достигает 84,7 %, а конверсия диоксида углерода 93,2 %. В этих же условиях выход водорода и монооксида углерода составляет – 37,5 и 48,8 %, соответственно.

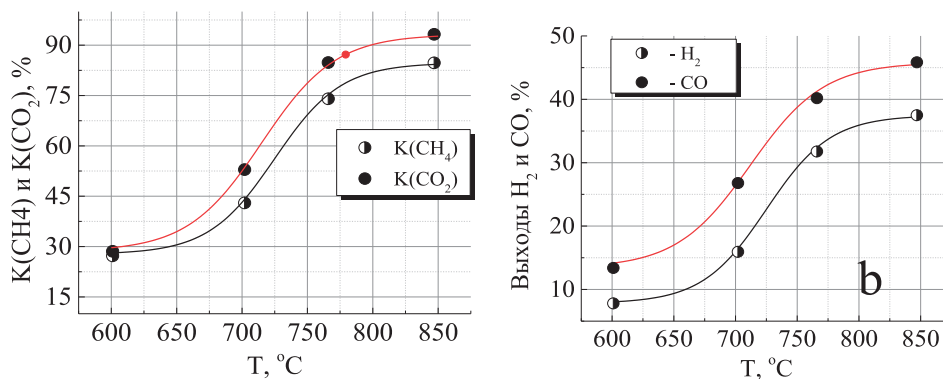


Рис. 9 - Зависимости конверсии (а) и выходов синтез газа (б) от температуры процесса УКМ. Условия: MgO - 1,6 %; NiO - 0,8 %; CoO - 0,8 %; Q - 8700 ч-1

Из рисунка видно, что при указанных условиях как конверсия метана и диоксида углерода, так и выход продуктов реакции проходят через максимум в области объемной скорости 10200-10500 ч⁻¹ и составляют для конверсии метана 66 %, а для конверсии диоксида углерода - 76,5 %. Выход водорода и монооксида углерода в области максимума составляет для H₂ - 27,6 % и для CO - 37,4 %. Результаты исследований показывают, что наилучшие результаты соответствуют образцу, содержащему MgO-2 %; NiO-1,5 %; CoO-1,5 %.

На рис. 10 представлены полученные методом электронной микроскопии снимки образца, содержащего оксиды магния, никеля и кобальта. Предварительно растертый образец катализатора в специальной вакуумной установке наносили на тонкий слой медной сеточки, покрытой графитом для устранения эффектов зарядки. Образец исследовали на электронном микроскопе марки JEOL JED 2300 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 kV. Фотосъемка проведена в режиме вторичных электронов (SEI). На рис. 10 показан снимок растертого образца катализатора с увеличением в 2000 и 5000 раз. Видно, что поверхность нитей стекловолокна покрыта слоем активных компонентов.

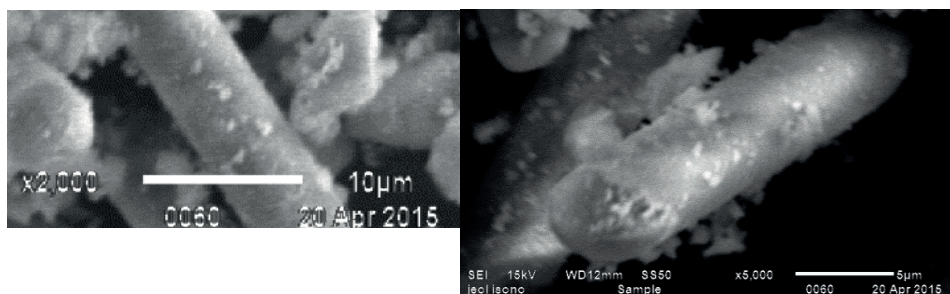


Рис. 10. Полученные методом электронной микроскопии снимки растертых образцов катализаторов.

На представленном снимке на поверхности присутствуют активные компоненты: магний, кобальт и никель. Видно, что основная масса стеклоткани

представляет собой отдельные кусочки с хорошо видимыми на их поверхности агрегатами, состоящими из оксидов магния, кобальта и никеля.

Рентгенограмма показывает, что на поверхности присутствуют агрегаты, в состав которых входят элементы Mg, Co и Ni. На рис. 11 представлены полученные методом электронной микроскопии снимки и данные ЕДХ-анализа.

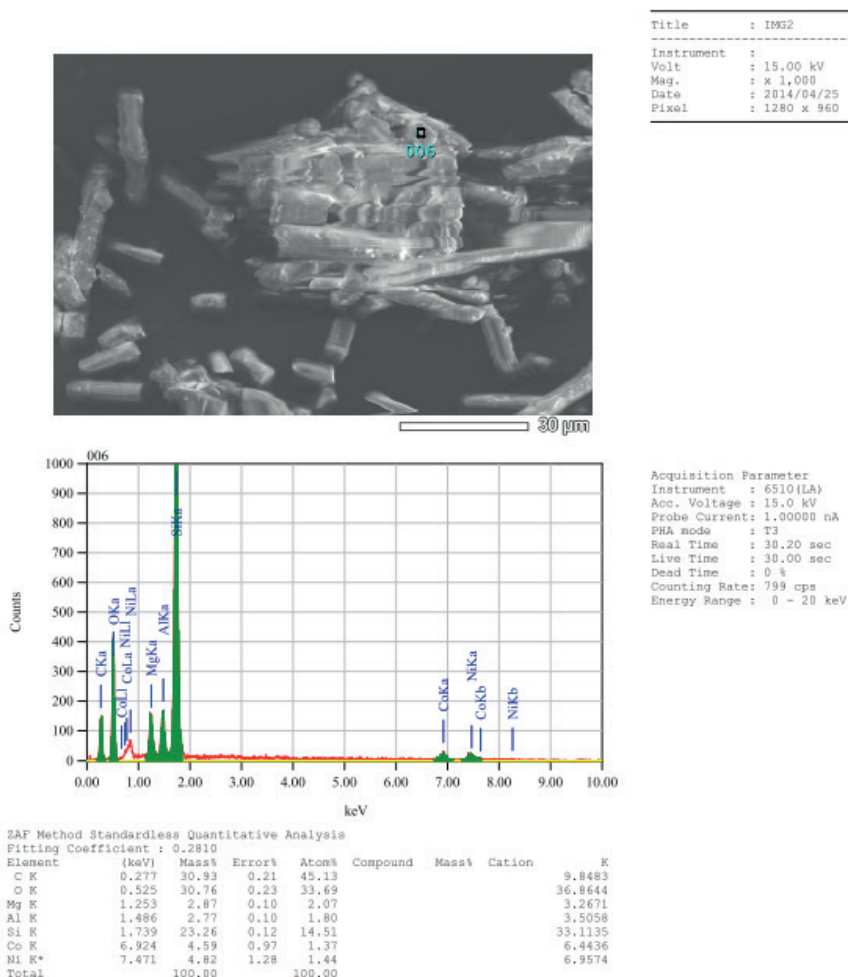


Рис. 11. Данные сканирующей микроскопии для образца № 3.

Морфологические особенности, строение и размер активного компонента на поверхности стеклоткани исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для проведения локального анализа химического состава образца микроскоп оборудован энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX (EDAX Co.), оснащенным Si (Li) детектором с энергетическим

разрешением 130 эВ. Образцы для исследований наносили ультразвуковым диспергатором на стандартные медные сетки с углеродным покрытием, которые помещали в держатель, который вводился в камеру электронного микроскопа для анализа.

На снимках, сделанных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), видно, что активный компонент диспергирован на поверхности стеклотканной матрицы в основном в виде отдельных частиц. Размеры частиц составляют 12-25 нм (рис. 12).

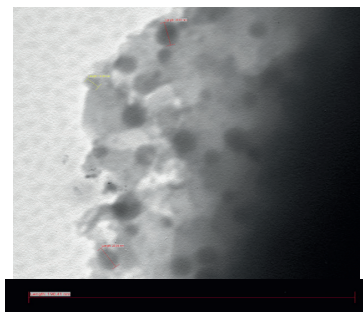


Рис. 12. ПЭМ-снимок полиоксидного катализатора $\text{MgO} + \text{NiO} + \text{CoO}$.

Был проведен синтез полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани. Изучены системы и проверена их каталитическая активность в реакции УKM: MgO-NiO-CoO -лимонная кислота; $\text{MgO-NiO-Cr}_2\text{O}_3$ -глицин; $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ -глицин при раздельном и совместном нанесении компонентов, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO}$ -карбамид и глицин, La-NiO-CoO с восстановителями: лимонная кислота, карбамид и глицин. Установлено, что среди синтезированных контактов наибольшей активностью в процессе УKM обладают катализаторы, в состав которых входят оксиды никеля и кобальта. В качестве восстановителя для выбранных каталитических систем в реакции УKM лучше использовать глицин или карбамид, чем лимонную кислоту. При этом размеры наночастиц оксидов металлов на поверхности стеклоткани лежат в диапазоне 10-25 нм.

Катализаторы, приготовленные аналогичным путем пропитки стеклоткани, были использованы для синтеза углеродных нанотрубок в ректоре химического парофазного осаждения [37, 38]. Были протестированы катализаторы с наночастицами Co_3O_4 и Fe_2O_3 . Для синтеза углеродных нанотрубок был использован метод химического парофазного осаждения из пропан-бутановой смеси. Расход газов: $\text{Ar} - 150 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10} - 150 \text{ см}^3/\text{мин.}$ Температура синтеза составляла $- 770\text{-}780 \text{ }^\circ\text{C}$, время синтеза $- 20 \text{ мин.}$

Углеродные нанотрубки с наночастицами оксидов кобальта и железа, полученные в результате синтеза на поверхности стеклоткани, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа для установления структуры и морфологии полученных одномерных наноматериалов. На рис. 13 представлены СЭМ и ПЭМ снимки углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности стеклоткани с наночастицами оксида кобальта Co_3O_4 .

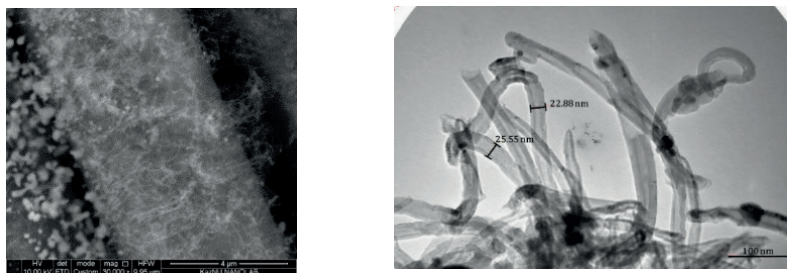


Рис. 13. СЭМ и ПЭМ снимки углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности стеклоткани с наночастицами оксида кобальта Co_3O_4 .

Как видно из полученных снимков, на поверхности стекловолокон с Co_3O_4 в большом количестве образуются ультрадисперсные частицы оксида кобальта, являющиеся активными центрами роста углеродных нанотрубок. По данным ПЭМ снимков, образующиеся нановолокна и нанотрубки диаметром 23-25 нм и более, переплетаются между собой, образуя трехмерную неупорядоченную структуру. Полученные одномерные углеродные наноматериалы имеют хорошее сцепление с поверхностью стекловолокна за счет прочной адгезии частиц катализатора с приповерхностным слоем стекловолокна УНТ, переплетаясь между собой, образуют прочную пленку на поверхности волокна.

На поверхности стекловолокон с Fe_2O_3 в большом количестве образуются ультрадисперсные частицы оксида железа, являющиеся активными центрами роста углеродных нанотрубок. ПЭМ анализ показал, что в результате синтеза были получены образцы углеродных нанотрубок с диаметрами 15-17 нм. Также в образце в небольшом количестве содержится аморфная фаза углерода. Для спиральных нанотрубок диаметр составляет около 14 нм.

Для установления электропроводящих свойств полученного материала были измерены его сопротивление и сняты его вольт-амперные характеристики (рис. 14а). Чистая стеклоткань является диэлектриком и не проводит электрический ток. Для образца стеклоткани с Co_3O_4 площадью $4,95 \text{ см}^2$ сопротивление составляло $R = 1,7 \text{ Ом}$. Соответственно, удельное сопротивление было равно $R_{\text{sp}} = 0,36 \text{ Ом/см}^2$. Также была исследована способность тепловыделения полученной стеклоткани с УНТ (рис. 14б).

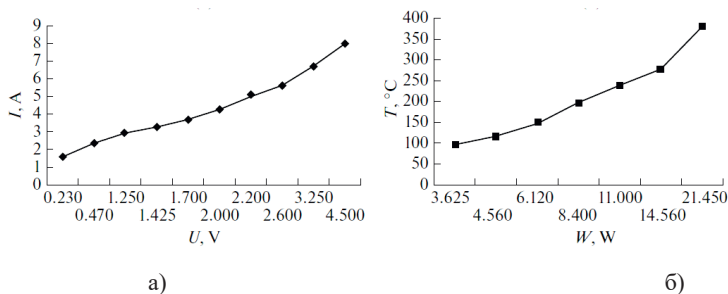


Рис. 14. Вольт-амперные характеристики стеклоткани с покрытием из УНТ на Co_3O_4 (а); изменение температуры образца УНТ на стеклоткани в зависимости от приложенного электрического напряжения (б).

На основе полученного смарт-текстиля был изготовлен жилет для макета солдата. Для этой цели образец стеклоткани с углеродными нанотрубками площадью 24 см² оснастили двумя электродами из медной проволоки и подключили к источнику питания – батарее. А для придания эстетического вида и формы был сшит чехол для из термостабильного материала. На рис. 15 представлены фотографии макета солдата с жилетом на основе полученного электропроводящего смарт-текстиля [39].



Рис. 15. Фотографии макета и динамика изменения температуры жилета до подключения и после подключения жилета к источнику питания.

После изготовления макета была проведена апробация полученного материала на способность тепловыделения при пониженных температурах, что является моделированием поведения полученного материала при критических условиях. Для этой цели образец охладили до температуры 0 °С, при этом жилет не подключали к источнику питания. После охлаждения образец подключили к источнику питания. Температуру образца измеряли хромель-алюмелевой термопарой с помощью цифрового датчика температуры. На фотографии макета жилета (рис. 15) представлена динамика изменения его температуры до и после подключения к источнику питания. При подключении жилета на основе стеклоткани с УНТ к источнику питания температура плавно поднялась с 0 °С до 28 °С, 36 °С и 45 °С, соответственно. Целью являлась демонстрация возможности изготовления подогреваемого обмундирования и экипировки людей, находящихся в критических для человеческого организма температурных условиях – военнослужащих, альпинистов, спортсменов и т.д.

МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ

В обзоре [39], посвященном синтезу наноструктурированных материалов методом жидкофазного горения, рассмотрен широкий спектр нанокомпози- тов, полученных данным методом. Методом жидкофазного горения можно получать наночастицы оксида никеля из смеси нитрата никеля и глицина В работе представлено детальное исследование прохождения фронта горения в данной системе. Показано, что ширина волны горения не превышает 1 мм (рис. 16). В этой же работе были представлены данные по получению нано- термитной смеси MnO/УНТ+нано-Al. Чувствительность такой системы

была значительно ниже по сравнению с обычными нанотермитными смесями.

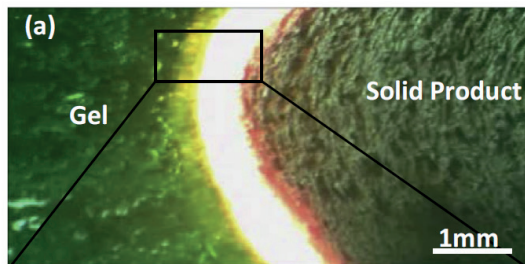


Рис. 16. Изображение распространения фронта реакции в системе нитрат никеля/глицин [40].

Наноллисты TiO_2 были получены методом жидкофазного горения с дальнейшим осаждением на их поверхность наночастиц Ag_3PO_4 для фотокатализаторов и инактивации бактерий при очистке воды [41]. В работе [42] наночастицы магнетита Fe_3O_4 были получены методом жидкофазного горения из нитрата железа, глицина и глюкозы. Эксперименты были проведены при различном содержании глюкозы в исходной смеси, что привело к уменьшению среднего размера кристаллитов от 40 нм до 20 нм. Наночастицы Fe_3O_4 можно также получить в отсутствие воздуха из смеси нитрата железа, лимонной кислоты и сахарозы в качестве горючего при температуре 400 °С. При этом в случае использования сахарозы диаметр частиц составил 15 нм, для лимонной кислоты – 18 нм, для глюкозы – 10 нм [43].

В работе [44] жидкофазное горение рассматривается как метод синтеза оксидных материалов, получивший недавно развитие наряду с методами СВС и твердофазного горения. Многие оксидные материалы можно получать, нагревая водные растворы, которые содержат стехиометрические количества соответствующего нитрата металла (окислитель) и восстановитель. На рис. 17 показано, как происходит горение водного раствора нитрата железа с глицином в стакане, установленном на плите. Синтез происходит при начальной температуре 396 К.



Рис. 17. Жидкофазное горение в стакане [45].

Удельная поверхность полученного образца после реакции жидкофазного горения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снижается от 60 до 2,0 м²/г.

Был приготовлен широкий диапазон технологически полезных оксидов (глинозем, двуокись циркония) с интересными магнитными, диэлектрическими, электрическими, механическими, каталитическими, люминесцент-

ными и оптическими свойствами. С помощью ЖСВС стал возможен синтез оксидных материалов с желаемым составом и структурой (шпинель, перовскит и т.д.). В [45] исследовали получение CuO , Cu и сплава CuNi с использованием в качестве восстановителя *carbohydrazide* и *N-tertiarybutoxy*, а окислителем служили кристаллогидраты нитрата меди и никеля. Установлено, что, в зависимости от отношения восстановителя к окислителю (изменение в интервале 0,5-1,5) наблюдается образование нанопорошков либо оксидных форм металлов, либо чисто металлических, в частности, установлено образование сплава CuNi . Структура и морфология материалов изучены XRD и SEM методами.

В работе [46] исследована возможность производства каталитического дожигателя дизельного топлива на основе перовскита хромита лантана $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$, депонированного на поверхность сотового блока методом жидкофазного горения. В результате была получена однородная высокоактивная поверхность слоя перовскита. Характеристики покрытия были исследованы методами XRD, SEM и HDX. Определено, что каталитическая поверхность выдерживает высокие температуры (900°C) и имеет продолжительный период работы. Однако при длительной работе наблюдается образование на поверхности кристаллов перовскита.

Как уже было сказано, метод жидкофазного горения незаменим для синтеза широкого класса простых и сложных оксидов металлов. Однако возможности данного метода не ограничиваются только данными классами соединений. В работе [47] представлен обзор возможностей синтеза графена и композитов на его основе. Для получения восстановленного оксида графена (*r-GO – reduced graphene oxide*), легированного атомами азота и декорированного частицами серебра, оксид графена (GO) диспергируется в растворе нитрата серебра и глицина с последующим нагревом до 220°C для инициирования экзотермической реакции. Относительно высокие температуры реакции (500°C) и присутствие NH_3 и NO_x облегчает одновременное легирование азотом *r-GO*. Аналогичный подход был использован для получения материалов r-GO/TiO_2 путем сжигания гелей, содержащих GO , нитрат титана и мочевины, также был получен r-GO/CdS . Так, композит на основе $\text{r-GO/Co}_3\text{O}_4$ полученный методом жидкофазного горения был использован в качестве анодного материала ионно-литиевой батареи. Наночастицы Co_3O_4 (25-50 нм), равномерно нанесенные на листы графена, показали лучшие электрохимические характеристики, чем чистый Co_3O_4 . Электрод $\text{r-GO/Co}_3\text{O}_4$ имел начальную зарядную емкость 890 мАч/г и демонстрировал 90 %-ное удержание мощности после 30 циклов. Чистый электрод из наночастиц Co_3O_4 показал начальную емкость 878 мАч/г , которая снижается до 67 % после 30 циклов.

Кроме материалов в виде порошка метод жидкофазного горения позволяет получать каркасные структуры. В работе [48] авторами была получена керамическая пена (губка) алюмината магния (MgAl_2O_4). Сущность синтеза заключается в приготовлении суспензии, содержащей ацетон, кальцинированный порошок, смесь глицерина с последующей активацией в шаровой мельнице. После чего суспензию нагревают при 40°C в течение 30 мин, до тех пор, пока она не приобретает необходимую жесткость. В целях повы-

шения пенообразования суспензию нагревают до 70 °С, а затем добавляют: дистиллированную воду, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и глицериновой смеси. После добавления суспензию перемешивают в течение 5 мин при 950 об/мин в смесителе. Полученную пену сушат при 40 °С в течение 24 ч в муфеле и обжигают в две стадии, нагревая со скоростью 0,5 °С/мин до 600 °С/120 мин и при 5 °С/мин до 1600 °С/120 мин. Результаты исследований показали, что полученная пена алюмината магния имеет высокую пористость (97 %), высокую плотность соединения и размеры пор (диаметр) от 30 до 1200 мкм.

В работе [49] метод жидкофазного горения был применен для получения композита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{графен}$. В качестве исходных компонентов были использованы восстановленные графен, нитрат кобальта и мочевины. Образцы отжигали при 500 °С в течение 5 ч в атмосфере азота. На рис. 18 представлена общая схема получения нанокompозита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{графен}$.

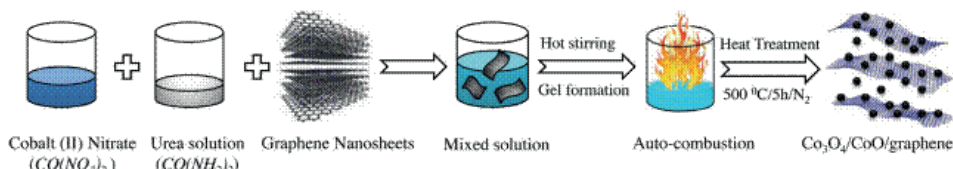


Рис. 18. Схематическая иллюстрация получения нанокompозита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{графен}$ [49].

В результате был получен нанокompозит, содержащий наночастицы Co_3O_4 с размером 25-50 нм, нанесенные на графеновые слои. Нанокompозит $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{графен}$ был использован в качестве анода в литий-ионной батарее. Нанокompозитный электрод $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{графен}$ продемонстрировал начальную зарядовую емкость равную 890,44 мА-ч/г и снижение емкости на 10 % (801,31 мА-ч/г) после 30 циклов. В то же время электрод из наночастиц чистого Co_3O_4 имеет емкость равную 877,98 мА-ч/г, а снижение емкости после 30 циклов составляет 40 % (523,94 мА-ч/г). Усовершенствованные электрохимические характеристики нанокompозита объяснялись более высокой проводимостью электронов и ионов Li^+ , большей удельной поверхностью и механической гибкостью, обеспечиваемую графеновыми листами.

В работе [50] авторы представили одностадийный синтез углеродных нанотрубок с применением метода жидкофазного горения. Требуемые оксиды каталитического металла ($\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,10}/\text{Mg}_{0,70}\text{O}$) получали, используя стехиометрическое соотношение водных растворов нитратов металлов, к раствору добавили лимонной кислоты, щавелевой кислоты, мочевины. Затем обработанный ультразвуком раствор около 30 мл был помещен на кремниевую лодочку и помещен в установку для каталитического-CVD, синтез проводили при температуре 550 °С в течение 10 минут. Таким образом, синтез углеродных нанотрубок и катализаторов для его синтеза был проведен в одну стадию. В результате были получены многостенные углеродные нанотрубки.

В таблице 4 представлены материалы, полученные методом жидкофазного горения и средние размеры частиц, представленные в обзорах [51, 52].

Таблица 4. Материалы, получаемые методом жидкофазного горения [51, 52].

Материал	Топливо	Размер частиц, нм
Al_2O_3	Мочевина	72-141; 33-56
Al_2O_3	Глицин	84-123
Al_2TiO_5	Мочевина	~ 927
$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$	Карбогидразин/ оксалилдигидразид	5-18
CeO_2	Глицин	3-28
CoAl_2O_4	Лимонная кислота	10-110
$\text{CoO/Co}_3\text{O}_4\text{/Co}$	Глицин	23-90
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{/CrO}_3$	Мочевина/глицин	18-50
CuO-CeO_2	Мочевина	5-24
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	Гликоль	169-228
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/Fe}_2\text{O}_{3-\alpha}$	Мочевина	20-105
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	Глицин	5-40
$\text{LiTiO}_3\text{/LiNO}_3\text{/TiO}_2$	Мочевина/глицин/ лимонная кислота	~ 30
LnCrO_3	Глицин	11-59
MgAl_2O_4	Мочевина/сахароза	3 000-32 000
$\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4\text{/Cu}$	Глицин	<10
NiO/Ni	Глицин	4-18
Ni-YSZ (Cermet)	Карбогидразин	250-800
Ni-YSZ	Мочевина	36-545
$\text{Pb(Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$	Поливиниловая кислота	100-400
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Мочевина	22-145
ThO_2	Глицин	15-23
Y_2O_3	Гликоль	3-17
$\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{/Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{/Y}_2\text{O}_3\text{/BaMgAl}_{10}\text{O}_{27}$	Мочевина/глицин/ карбогидразин	>200
YFeO_3	Глицин	6-50
ZnO	Мочевина	<100
ZrO_2	Поливиниловая кислота	10-160
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	Мочевина	20-45
MgAl_2O_4	Мочевина	13-20
$\text{Eu}^{3+}\text{/Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Мочевина	60-90
$\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	Карбогидразин	10 000- 20 000
$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$	Мочевина	10-18
$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	Оксалилдигидразид	18
ZrW_2O_8	Мочевина	38
LiMn_2O_4	Полиакриловая кислота	30-60
BaTiO_3	Глицин/лимонная кислота	18-25

ЖИДКОФАЗНОЕ ГОРЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Существенным недостатком жидкофазного горения является сложность контроля получаемых частиц по размеру. Для решения данной проблемы необходимо изменить условия проведения синтеза. Одной из таких возможностей является применение микроволнового излучения для инициирования реакции жидкофазного горения [53]. В отличие от применения обычной горячей плиты, микроволновое излучение позволяет прямо воздействовать на весь объем реакционной смеси, что приводит к сокращению времени реакции как прямому следствию объемной природы более равномерного микроволнового нагрева.

Микроволновая энергия передается материалу путем взаимодействия электромагнитного поля с веществом на молекулярном уровне. Влияние электромагнитного поля на материал определяется его диэлектрическими свойствами. Взаимодействие излучения с диэлектрическим материалом приводит к поступательным движениям свободных или связанных зарядов и вращению диполей [54]. Сопротивление этих индуцированных движений из-за инерционных, упругих и силы трения приводят к потерям, приводящим к объемному нагреву, а мощность, поглощаемая в единице объема, P (Вт/м³) выражается как:

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' r \operatorname{tg} \delta |E|^2,$$

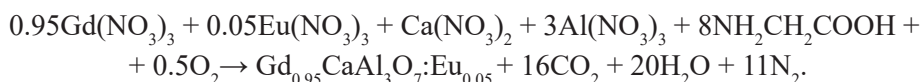
где E (В/м) – величина внутреннего поля, σ – общая эффективная проводимость (С/м), f – частота (ГГц), ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства ($\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12}$ Ф/м), ϵ'_r – относительная диэлектрическая постоянная, $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь. Уравнение показывает, что поглощаемая мощность изменяется линейно с частотой, относительной диэлектрической проницаемостью, тангенсом угла диэлектрических потерь и квадратом электрического поля. Глубина проникновения микроволн (D), при которых падающая мощность уменьшается на половину, выражается как:

$$D = \frac{3\lambda_0}{8.686\pi \operatorname{tg} \delta \left(\frac{\epsilon'_r}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

где λ_0 – длина волны. Относительная диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь являются параметрами, описывающими поведение диэлектрического материала под влиянием СВЧ-поля. Синтез в присутствии микроволнового излучения может быть использован для получения различных материалов, таких как керамические порошки, нанотрубки, стекла, микротрубки, металлические порошки и наноматериалы. Горение в присутствии СВЧ-излучения является одним из способов получения нанофосфорного материала.

Метод жидкофазного горения позволяет получать не только простые, но и сложные оксиды, в том числе и оксиды редкоземельных металлов. В работе [54] авторами были получены наночастицы $\text{GdCaAl}_3\text{O}_7\text{:Eu}$. Были исполь-

зованы стехиометрические количества нитратов металлов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и глицин, реагирующие согласно уравнению:



Синтез проводили в микроволновой печи (900 Вт, частота СВЧ-излучения 2,45 ГГц). Время синтеза составляло 50 секунд. В работе [55] авторами под воздействием микроволнового излучения были синтезированы наночастицы оксида никеля (NiO) с диаметром 15-16 нм. Авторами [56] были проведены исследования по получению нанокристаллических частиц MgO с использованием гексагидрата нитрата магния и гексамина, температура воспламенения – 190 °С. После завершения сгорания получили неочищенный порошок коричневого цвета. Полученный продукт горения отжигали при 800 °С в течение 3 часов. Результаты физико-химических исследований показали, что в результате синтеза образуются наночастицы MgO со средним размером 22 нм.

В [57] проведен жидкофазный синтез порошка никеля с использованием в качестве восстановителя мочевины в микроволновой печи. Синтезированный порошок никеля был исследован рядом физико-химических методов: РФА, ЭМ, атомно-силовая микроскопия (АСМ), дериватографический термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), а также проведены магнитные измерения. Установлено, что при отношении топлива к нитрату 5:1 и 6:1 образуется различный по составу продукт. При другом их соотношении оксид никеля находится в виде примеси наряду с никелем металлическим. В статье представлен механизм формирования никеля и его оксида, который обсужден на основании данных ИК-спектроскопии, ТГА и ДТА.

Как было сказано ранее, метод жидкофазного горения позволяет получать широкий класс материалов, которые уже нашли свое применение во многих практических областях. В работе [58] представлены данные по применению оксидов металлов и их композитов в электронике. Авторы представили данные по получению тонких пленок из оксидов алюминия, цинка и олова и их применению в электронике в частности для создания конденсаторов.

Работа [59] посвящена новым методам синтеза наноструктурированных материалов, отдельной главой представлены методы на основе процессов горения, среди которых метод жидкофазного горения. Рассмотрены основные параметры, влияющие на структуру конечного продукта, среди которых температура, объем выделяемых газов, атмосфера, соотношение горючее/окислитель, химический состав веществ-прекурсоров.

В методе жидкофазного горения морфология порошка (размер частиц и площадь поверхности) напрямую связаны с количеством газов, выделяемых в процессе горения. Разница в размере частиц с использованием различных видов топлива зависит от количества молей газообразных продуктов, выделяемых при горении. Термодинамическое моделирование показывает увеличение генерации газа с увеличением содержания топлива или окислителя.

СИНТЕЗ СПРЕЙ-СЖИГАНИЕМ

Метод жидкофазного горения является высокотехнологичным процессом, адаптируемым под решение различных задач путем модификации процесса синтеза. В работе [60] авторы объединили возможности метода жидкофазного горения и метода распыления для получения тонких пленок оксидов металлов, который может конкурировать с классическим методом магнетронного распыления. На рис. 19А представлена схема нанесения металл-оксидных пленок с применением модифицированного метода сжигания спрея, а на рис. 19В – ПЭМ и АСМ изображения пленок In_2O_3 с толщиной 20 нм, полученных данным методом.

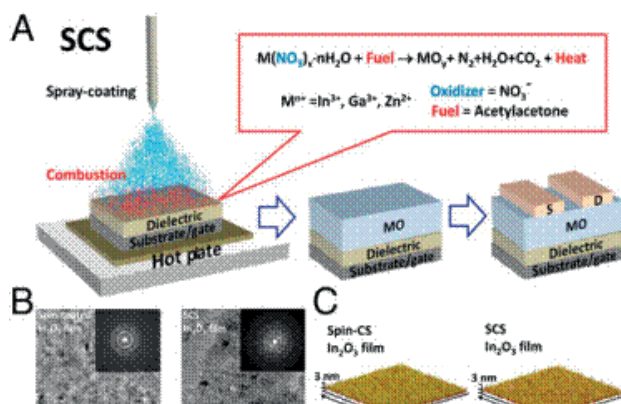


Рис. 19. Схема нанесения металл-оксидных пленок с применением модифицированного метода сжигания спрея (А); ПЭМ-изображения пленок In_2O_3 , нанесенных методом сжигания спрея (В); Снимок атомно-силовой микроскопии для пленок In_2O_3 с толщиной 20 нм (С) [60].

Отличительной чертой данного метода является технологичность процесса, так как процесс нанесения пленки является одностадийным, а температура синтеза составляет 200-300 °С. Получаемые пленки обладают хорошей кристаллическостью, а толщину пленки можно варьировать условиями распыления и концентрации исходных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод жидкофазного горения является перспективным методом быстрого синтеза многочисленных простых и сложных оксидов, металлов, сплавов, композитов и сульфидов в виде наноразмерных порошков, пористых изделий, тонких пленок и т.д. Он обеспечивает легкое образование высококачественных многоэлементных соединений со сложными кристаллическими структурами, такими как перовскиты, гранаты, шпинели, силикаты и фосфаты.

Разработано большое количество новых подходов, основанных на концепции жидкофазного горения, для адаптации морфологии полученных материалов. Включение жестких и мягких шаблонов, использование в пирролизе с распылением, использование микроволнового зажигания и др. Разработка данных методов значительно улучшила структурное разнообразие продуктов жидкофазного горения. Разработаны новые подходы жидкофаз-

ного горения для получения наноструктурированных композитов на основе углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки и графены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии (Под. Ред. А.Г. Мержанова). Черноголовка. – 1975. – С. 5-28.
2. Mansurov Z.A. Producing Nanomaterials in Combustion // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – Vol. 48, No. 5. – 2012. – p. 561–569.
3. СВС-композиционные материалы: монография / под. ред. Профю З.А. Мансурова. – Алматы: Қазақ университети, 2015. – 404 с.
4. Prakash A.S., Khadar A.M. A., Patil K.C., Hegde M.S. Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides // Journal of Materials Synthesis and Processing. – Vol. 10, № 3. – 2002. – p. 135-140.
5. Kingsley J.J., Suresh K., and Patil K.C. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates // J. Mater. Sci. – Vol. 25, 2B. – 1990. – P.1305 - 1312.
6. Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, S.E. Kambaram. Combustion synthesis// J. Current Opinion in Solid State & Materials Science. – № 2. – 1997. – p. 308-312.
7. Gonzalez-Cortes S.L. and Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // Appl. Catal. A Gen. – Vol. 452. – 2013. – p. 117–131.
8. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., and Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // American Chemical Society. – 2016 – 116. – p. 14493–14586.
9. Zhen-Lin Liio, Bin Geng, Jun Bao and Chen Gao. Parallel Solution Combustion Synthesis for Combinatorial Materials Studies // J. Comb. Chem. – 2005. – Vol. 7. – p. 942-946.
10. Mukasyan A.S. and Dinka P. Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – Vol. 16, No. 1. – p. 23–35.
11. Cross A., Roslyakov S., Manukyan K.V., Rouvimov S., Rogachev A.S., Kovalev D., Wolf E.E., Mukasyan A.S. In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis // J. Phys. Chem. C. – 2014. – 118. – p. 26191– 26198.
12. Trinh Q. Effect of the adsorbent/catalyst preparation method and plasma reactor configuration on the removal of dilute ethylene from air stream / Q. Trinh, Y. Mok // Catalysis Today. - 2015. - Vol. 256, №1. - p. 170-177
13. Venkaiah G. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Nano crystalline Lanthanum Ferrite using Glycine as a fuel / G. Venkaiah, K. Venkateswara Rao, V. Sesha Sai Kumar, CH. Shilpa Chakra // International Journal of Materials, Methods and Technologies. -2013. - Vol.1. - P. 01-01
14. Gírio F. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review / F.Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik // Bioresource Technology. - 2010. - Vol. 101, №13. - P. 4775-4800.
15. Yergaziyeva G.Y. Catalytic conversion of bio-ethanol to ethylene / G.Y. Yergaziyeva, K. Dossumov // International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies Journal. – 2013. - Vol. 7. - Part 2, - P. 20-25.
16. Lau C.S., Tsolakis A., Wyszynski M.L. Biogas upgrade to syn-gas (H_2 -CO) via dry and oxidative reforming // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. - № 36. – p. 397-407.
17. Meng Ni, Michael Leung K.H., Dennis Leung Y.C., Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2007. – Vol. 11, Issue 3. – p. 401-425.

18. Mansouri K., Benlounes O., Rabia C., Thouvenot R., Bettahar M.M., Hocine S. Partial oxidation of methane over modified Keggin-type polyoxotungstates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2013. – Vol. 379, No 1. – p. 255-262.
19. Jiubiao Hu a, Changlin Yu, Yadong Bi, Longfu Wei, Jianchai Chen, Xirong Chen. Preparation and characterization of Ni/CeO₂-SiO₂ catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane to syngas // *Chinese Journal of Catalysis*. - 2014. – Vol. 35, No 1. – p. 8-20.
20. Mun-Sing Fan, Ahmad Zuhairi Abdullah, Subhash Bhatia. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas// *ChemCatChem*. – 2009. – №1. – p. 192-208.
21. Досумов К. Получение углеводородов каталитической конверсией биоэтанола / Досумов К., Ергазиева Г.Е. // Сб. межд. конгресса «Биомасса: топливо и энергия». М, 2012.- С. 30.
22. Tretyakov V.F. Synthesis of motor fuels from bioethanol / V.F. Tretyakov, A. S. Lermontov, Yu. I. Makarfi, M.S. Yakimova [et. al] // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. - 2008. -Vol. 44, No. 6. - P. 409-414.
23. Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В. Углекислотная переработка метана на углеродной ткани модифицированной оксидами кобальта и никеля. - *Химический журнал Казахстана*, спец. выпуск. - Алматы, 2007. - С.288-291.
24. Aldashukurova G.B., Shikina N.V., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., and Ismagilov Z.R. Catalysts for processing light hydrocarbon raw stock: combustion synthesis and characterization // *J. of Self-Propagating High- Temperature Synthesis* – 2011. – Vol. 20, №2. – p. 124(4).
25. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // *Journal of Energy Chemistry*. – Vol. 22. – 2013. – p. 811–818.
26. Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н. Окислительная конденсация метана – новый процесс переработки природного газа // *Соросовский образовательный журнал*. - 1999. - № 9. – С. 38-43.
27. Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А., Шишкина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Приготовление и исследование стеклотканых катализаторов в процессе переработки метана в синтез газ // *Горение и Плазموхимия*. – 2013. – Т. 11, №2.– С. 140-150.
28. Кудьярова Ж., Казиева А., Мироненко А., Мансуров З. Физико-химическое исследование полиоксидных катализаторов углекислотной конверсии метана, приготовленных методом «solution combustion» // *Промышленность Казахстана*. - №2. – 2015. – С. 89-92.
29. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts // *Chemical Engineering Transactions*. – 2011. – Vol. 25. – P. 63-68.
30. Мироненко А.В, Алдашукурова Г.Б., Кудьярова Ж.Б., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Разработка наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья // В книге «СВС-композиционные материалы: монография» Под ред. проф. Мансурова З.А. - Алматы: Казак университеті.- 2015. - С. 339-397.
31. Mironenko A.V., Kazieva A.B., Kudyarova Zh.B., Mansurov Z.A. Design of catalysts of carbon dioxide conversion of methane // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Kazan, Russia.- 2015. - P. 16.
32. Dossumov K., Mansurov Z., Mironenko A., Yergazyieva G., Churina D. and Kazieva A. // Carbon dioxide conversion of methane over the polyoxide catalysts // *Carbon Dioxide Utilisation: Faraday Discussion 183- Sheffield*. -2015. - P. 17.

33. Anatoly V. Mironenko, Asel B. Kazieva, Zulkhair A. Mansurov, Kudyarova J. and Dossumov K. Processing of methane to synthesis gas over the fiberglass catalysts // Carbon Dioxide Utilisation: Faraday Discussion 183- Sheffield. - 2015. -P. 16.
34. Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Мансуров З.А. Исследование полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе переработки метана // Известия НАН РК, Серия химии и технологии. - №3. – 2015. – С. 131-137.
35. Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Сравнительный анализ каталитической активности полиоксидных катализаторов в зависимости от природы восстановителя //VIII Международный симпозиум «Горение и плазмохимия», Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015», Алматы. – 2015. – С. 416-421.
36. Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Влияние природы восстановителя на каталитическую активность полиоксидных контактов в реакции углекислотной конверсии метана // Горение и плазмохимия. – 2015. - Т 13, №2. - С. 177-182.
37. Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г., Захидов А.А., Мансуров З.А. Термокаталитический синтез углеродных нанотрубок на Fe_2O_3 -стеклотканых катализаторах // Известия НАН РК. – № 2 (410). – 2015. – С. 29-34.
38. Smagulova G.T., Mansurov N.B., Prikhodko N.G., Mironenko A.V., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A. Synthesis of carbon nanotubes on catalysts prepared by solution combustion on glass-fibers // European Combustion Meeting, Budapest, Hungary. – 30 March-2 April 2015. – P. 117 – 118.
39. Smagulova G.T., Kim S., Prikhod'ko N.G., Lesbayev B.T., Mironenko A.V., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A. Smart Electroconductive Textile by Catalytic Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Cloth // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Vol. 25, № 3. – P. 173-176.
40. Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Singanahally ThippaReddy Aruna. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // Advanced Powder Technology. – Vol. 26, Issue 3. – 2015, p. 954–976.
41. Neerugatti KrishnaRao Eswar, Praveen Chandrashekarapura Ramamurthy and Giridhar Madras // Photochem. Photobiol. Sci. – 2015. – No 14. – p. 1227-1237.
42. Xuanli Wang, Mingli Qin, Zhiqin Cao, Baorui Jia, Yueru Gu, Xuanhui Qu, Alex A. Volinsky. Growth mechanism and magnetism in carbothermal synthesized Fe_3O_4 nanoparticles from solution combustion precursors // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. –Vol. 420. – p. 225–231.
43. Robert Ianos, Alina Taculescu, Cornelia Pacurariu, and Ioan Lazau. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe_3O_4 , Nanopowders // J. American Ceramic Society. – 2012. – p. 1–5.
44. Alexander Mukasyan Combustion synthesis of nitrides: mechanistic studies // Proceedings of the Combustion Institute. – Vol. 30. – 2005. – p. 2529–2535
45. Ranga G. Rao, Braja Gopal Mishra, Sahu H.R. Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbonylhydrazide and JV-tertiarybutoxycarbonylpiperazine fuels // Materials Letters. – № 58. – 2004. – p. 3523-3527
46. Saha S., Ghanawat S.J., Purohit R.D. Solution combustion synthesis of nano particle $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization// J. Mater SCI. – № 41. – 2006. – p. 1939-1943.
47. Alexander S. Mukasyan and Khachatur V Manukyan. Combustion/micropyretic synthesis of atomically thin two-dimensional materials for energy applications // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 7. – p. 16–22.
48. Graziela G. Moraes, Ida E.F. Pozzobom, Celso P. Fernandes, Antonio P. Novaes de Oliveira. MgAl_2O_4 Foams Obtained by Combustion Synthesis // Chemical engineering transactions. Vol. 43. – 2015. – P. 1801-1806.

49. Alok Kumar Rai, Jihyeon Gim, Ly Tuan Anh, Jaekook Kim. Partially reduced Co_3O_4 /graphene nanocomposite as an anode material for secondary lithium ion battery // *Electrochimica Acta*. – Vol. 100. – 2013. – p. 63– 71.
50. A. Saravanan, T. Somanathan and V. Mohana Krishna. In situ synthesis of carbon nanotubes through combustion technique // *International Journal of ChemTech Research*. – 2015. – Vol.7, No.3. – p 1639-1643.
51. Annelise Kopp Alves, Carlos P. Bergmann, Felipe Amorim Berutti. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2013. – 85 p.
52. Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, Tanu Mimani. Combustion Synthesis: An Update // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – Vol. 6. – 2002. – p. 507–512.
53. Roberto Rosa, Chiara Ponzoni and Cristina Leonelli. Direct Energy Supply to the Reaction Mixture during Microwave-Assisted Hydrothermal and Combustion Synthesis of Inorganic Materials // *Inorganics*. – 2014. – Vol. 2. – p. 191-210.
54. Sankar G., Arun R. Kumar. Preparation of nano phosphors by Microwave-assisted combustion synthesis // *International Journal of Science and Engineering Applications. Special Issue. NCRTAM ISSN-2319-7560*. – 2013. – p. 86-89.
55. Ramakrishnan Azhagu Raj, Mohamad S. AlSalhi and Sandhanasamy Devanesan. Microwave-Assisted Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles Using Coriandrum sativum Leaf Extract and Their Structural-Magnetic Catalytic Properties // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – 460 p.
56. Balamurugan S., Ashna L., and Parthiban P. Synthesis of Nanocrystalline MgO Particles by Combustion Followed by Annealing Method Using Hexamine as a Fuel // *Journal of Nanotechnology Volume*. – 2014. – Article ID 841803. – 6 p.
57. Ranjan K. Sahu, A.K. Ray, S.K. Das A.J. Kailath and L.C. Pathak. Microwave-assisted combustion synthesis of Ni powder using urea // *J. Mater. Res.* – Vol. 21, No. 7. – 2006. – p. 1664-1669.
58. Developments in Combustion Technology // Edited by Konstantinos G. Kyprianidis and Jan Skvaril. InTech, Chapters published October 05, 2016. – 428 p.
59. Annelise Kopp Alves, Carlos P. Bergmann, Felipe Amorim Berutti. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. – 85 p.
60. Xinge Yu, Jeremy Smith, Nanjia Zhou, Li Zeng, Peijun Guo, Yu Xia, Ana Alvarez, Stefano Aghion, Hui Lin, Junsheng Yu, Robert P.H. Chang, Michael J. Bedzyk, Rafael Ferragut, Tobin J. Marks, and Antonio Facchetti. Spray-combustion synthesis: Efficient solution route to high-performance oxide transistors // *PNAS*. – 2015. – Vol. 112, No. 11. – p. 3217–3222.

ЧАСТЬ III

**Самораспространяющийся
высокотемпературный синтез –
уникальный метод получения новых
материалов**

ГЛАВА 10

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ КРЕМНИЯ В ГАЗООБРАЗНОМ АЗОТЕ

И.П. Боровинская

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, РФ, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, ИСМАН*

DOI: 10.31857/S9785907036383000010

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на процессах горения, нашел широкое применение как принципиально новый способ получения неорганических соединений разных классов (карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов металлов и неметаллов), а также композиций на их основе, компактных керамических материалов, защитных покрытий [1,2,3]. Наряду с чисто синтетическими работами имеются многочисленные публикации, посвященные изучению химического механизма СВС-реакций, структуро- и фазообразования СВС-продуктов, закономерностей и механизмов процессов горения, разработке теории горения для разных типов СВС-систем [4,5,6]. Активное освоение в последние годы новых современных методов изучения синтезируемых веществ, таких как оптическая и электронная микроскопия, атомно-спектрометрические методы, динамическая рентгенография и др. позволило расширить представление о структуре, форме, размерах элементов и частиц, составляющих основу материалов, и, в ряде случаев, прогнозировать свойства этих материалов. Однако в большинстве работ морфология частиц соединений, синтезированных в режиме горения, в основном просто фиксируется как объект, представляющий демонстрационный интерес.

В данной работе предлагается рассмотрение морфологии частиц продуктов синтеза как «инструмента» для понимания механизма формирования структуры соединений в процессах СВС и, кроме того, дающего представление о режимах процессов горения (твердофазный, газофазный, с испарением или плавлением реагентов, с фильтрационными затруднениями подвода газообразного реагента и т.д.).

Важным аспектом этого подхода является тот факт, что при постоянном химическом, а иногда и фазовом составе морфологические характеристики могут служить одним из факторов, определяющим практическое использование данного материала [7], и таким образом, изучение морфологии веществ является более важной задачей, чем просто демонстрация к эксперименту или дополнительный прием для понимания протекающих при синтезе процессов. Следует отметить, что в традиционных методах синтеза

(гидротермальных, газофазных, расплавных, темплатных и др.) уже успешно используют морфологическое многообразие форм некоторых соединений для определения областей их практического применения [8].

Результаты исследований

Для проведения экспериментов в данной работе использовался так называемый «конденсационный синтез», малоизученный и практически не применяющийся в практике СВС метод, в основе которого лежит испарение твердого реагента в вакууме, инертном или реагирующем газе с последующей конденсацией продуктов. Этот метод был разработан для получения очень мелких порошков металлов [9,10], но не нашел практического применения из-за малой производительности и длительности процесса. Только сравнительно недавно его стали использовать в исследовательских работах при синтезе тугоплавких неорганических соединений [11].

Хорошими предпосылками для постановки данной работы послужили теоретические расчеты и экспериментальное изучение скоростей испарения кремния и химических реакций в системе $\text{Si}_{\text{тв.}} - \text{N}_{\text{газ}}$ при СВС в сравнении с традиционным нагревом, которые, как известно, лимитируют скорость азотирования. Было показано, что условия СВС достаточны для того, чтобы обеспечить испарение и реагирование частиц кремния с газообразным азотом за характерные времена процесса горения с образованием нитрида кремния [12,13]. В этих же работах было установлено, что кристаллы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при горении кремния в газообразном азоте образуются по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК) и представляют собой стержни с закругленными краями (или «шапочками»), характерные для β -модификации нитрида, получаемого в равновесных условиях. В отличие от этих исследований в данной работе основное внимание уделялось морфологии промежуточных состояний кристаллов нитрида кремния, формирующихся в неравновесных условиях, например, при ограниченной подаче к зоне реакции газообразного реагента – азота, или при закалке продуктов горения путем быстрого охлаждения реакционной массы. Эксперименты в режиме конденсационного синтеза проводились в лабораторном СВС-реакторе на образцах слабоспрессованных из порошка высокочистого кремния. Процесс азотирования проходил в жестких температурных режимах, способствующих испарению кремния, без введения в шихту традиционных инертных разбавителей, снижающих температуру и скорость горения, и газифицирующихся добавок, образующих при реакции с кремнием легколетучие промежуточные соединения, усложняющие картину азотирования. Для интенсификации процесса горения вводились добавки, облегчающие переход $\text{Si}_{\text{конд.}} \rightarrow \text{Si}_{\text{газ}}$ (металлы, оксиды металлов и др.). В некоторых опытах применяли флюсы, выполняющие роль расплавов-кристаллизаторов продуктов горения. Давление азота изменялось в пределах 1,0–4,0 МПа. Продукты горения исследовались с помощью рентгенофазового и химического анализов. Структура частиц изучалась на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP с энергодисперсионным спектрометром INCA 300 и на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss

Ultra plus на базе Ultra 55, Германия (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope).

Изучение фазового состава, а также структуры продуктов азотирования паров кремния выявило богатую морфологическую картину β - и α -нитридов кремния, сформировавшихся в различных условиях горения, позволяющую высказать некоторые представления о механизме структурообразования частиц нитрида и режиме СВС. Как показали эксперименты, поверхностный слой сгоревших образцов состоит из характерных для β - Si_3N_4 стержней с ярко выраженной анизотропией, образующихся в равновесных условиях синтеза при хорошем подводе газообразного реагента к зоне реакции, или в процессе т.н. «догорания» (доазотирования разогретых продуктов после прохождения фронта горения) (рис. 1а). В то же время в продуктах горения (в середине образца) были обнаружены т.н. «скелетные» кристаллы в виде полых стержней (рис. 1б). Такие кристаллы формируются при азотировании кремния в условиях «голодания» образующегося кристалла нитрида, например, при недостатке газообразного реагента – азота и свидетельствуют о наличии фильтрационных затруднений подвода газа к фронту горения.

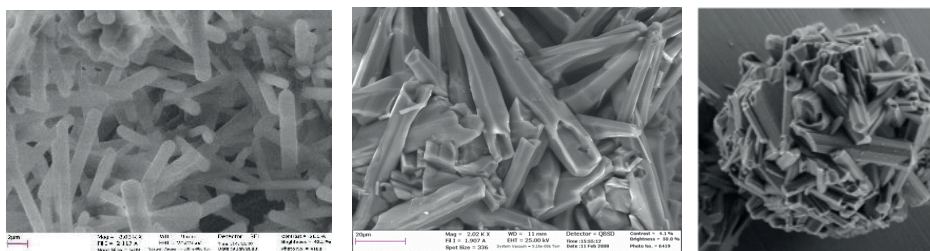


Рис.1. SEM-изображение морфологии стержней частиц β -нитрида кремния: а – типичные стержни β - Si_3N_4 , б – скелетные («голодающие») стержни β - Si_3N_4 .

Интересно отметить, что «скелетные» стержни собираются в сферы, что характерно для структур, формирующихся в неравновесных условиях. Наличие двух различных типов кристаллов β - Si_3N_4 говорит о том, что они образуются в соответствии с условиями подвода газообразного реагента к зоне реакции. При синтезе «стандартных» стержней β - Si_3N_4 в равновесных условиях азотирования при отсутствии фильтрационных затруднений реализуется классическая схема образования кристаллов по механизму ПЖК с испарением твердого реагента, взаимодействия его паров с газообразным азотом, образованием капли, в которой растворяется конденсирующийся продукт реакции (в данном случае – нитрид кремния) и продолжением роста кристалла. При фильтрационных затруднениях подвода азота происходит ускоренный рост каркаса кристалла только по ребрам, массоперенос к которым имеет максимальную скорость. В этом случае «голодающий» кристалл из-за нехватки материала старается вырастить «скелет», поглощая практически весь поступающий азот, который в условиях ускоренного роста успевает наращивать только выступающие части кристалла. В результате в кристалле шестиугольной конфигурации образуются внутренние полости, пустоты, каналы или «желобки», параллельные ребрам. Такая система неравновесна,

энергетически неустойчива и, как уже упоминалось, для нее термодинамически выгодной формой существования является сфера (рис. 1,2).

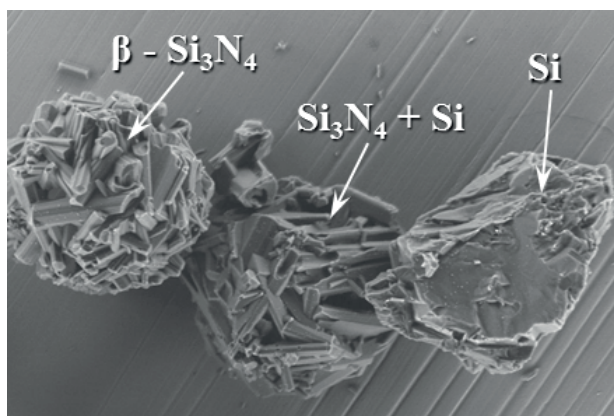


Рис. 2. Динамика формирования структуры частиц Si_3N_4 при горении кремния в газообразном азоте.

При механическом разрушении сфер продукт распадается на отдельные полые шестигранники. Обработка стержней $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ раствором щелочей показала, что кристалл имеет слоистую структуру с наноразмерной (~ 30 нм) толщиной слоев, несмотря на то, что сам кристалл может иметь размер больше одного микрона. Слои представляют собой «чешуйки» нитрида, скрепленные друг с другом тонкими прослойками расплавленного кремния, наличие которого начинает проявляться на рентгенограммах по мере обработки кристалла щелочью (рис. 3) [14]. С достаточной долей обоснованности этот тип кристаллов можно отнести к т.н. «луковичным» наноструктурам [15].

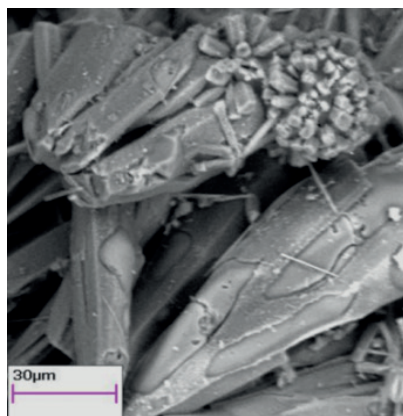


Рис. 3. Слоистая структура стержня $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Общий объем стержней со «скелетной» конфигурацией зависит от давления азота, плотности образцов, размера частиц исходного порошка крем-

ния. Количество «скелетных» кристаллов возрастает при уменьшении давления азота и увеличении плотности исходных прессованных образцов, что, скорее всего, связано с ростом фильтрационных затруднений подвода газообразного азота к зоне реакции. Выход нитрида кремния с морфологией «скелетных» кристаллов увеличивается также при закалке продуктов горения путем быстрого сброса газообразного азота сразу после прохождения фронта горения или при снижении времени остывания реакционной массы в атмосфере азота. Уменьшение содержания «скелетных» кристаллов в реакционной массе, наблюдаемое в экспериментах без сброса давления азота в процессе синтеза сразу после прохождения горения, или при увеличении времени остывания продуктов горения в атмосфере азота, свидетельствует о способности «скелетных» кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ дорастать до «стандартных» полногранных стержней, что характерно для энергетически неустойчивых систем при смене внешних условий. В данном случае это может быть доазотирование разогретых «скелетных» кристаллов, связанное с увеличением времени их пребывания в атмосфере азота и улучшением режима подвода азота к не полностью сформировавшимся продуктам горения.

Кроме β -нитрида кремния в форме стержней при взаимодействии паров кремния с газообразным азотом в режиме СВС были обнаружены другие формы нитрида кремния, например, усообразные кристаллы – вискеры. Образование кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в виде вискеров наблюдается в порах крупных пористых частиц кремния, «недогоревших» вследствие закалки и буквально пронизанных усообразными частицами нитрида (рис. 4а). Такие результаты подтверждают высказанные ранее в теоретических работах [12] представления о том, что при горении кремния в газообразном азоте химическое превращение кремния в нитрид сопровождается фильтрационным течением азота по внутрипоровому пространству, состоящему из «транспортных» и мелких «реакционных» пор. Через «транспортные» поры проходит основной поток газа, в то время как на поверхности «реакционных» пор идет активное испарение кремния, его взаимодействие с азотом и рост нитрида. Этот вариант выращивания кристаллов можно сравнить с довольно распространенным в настоящее время темплатным способом получения вискеров в специально приготовленных матрицах из пористых материалов, размер пор в которых может лежать в нанопористом диапазоне [16]. Основным недостатком «самопроизвольного» реакционного роста вискеров в порах частиц полидисперсных порошков кремния при его горении в азоте заключается в невозможности формировать однородные и упорядоченные поры, характерные для искусственно приготовленных пористых матриц. Кроме вискеров, растущих в поровом пространстве, на краях частиц кремния образуется целый «лес» взаимно ориентированных усообразных кристаллов нитрида кремния (рис. 4б). Такой рост кристаллов характерен для границ раздела твердой и газовой среды.

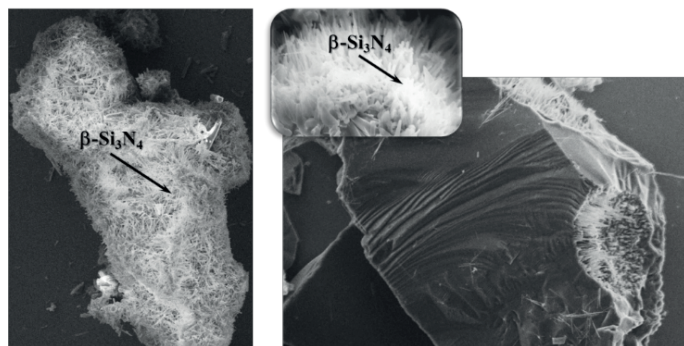


Рис. 4. Образование висковеров $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в порах частиц кремния: а – в реакционных порах частицы кремния («темплатный» тип), б – на границе раздела твердое-газ («взаимоориентированные»).

Не менее интересную морфологическую картину дает синтез нитрида кремния с кристаллизацией частиц из расплавов флюсов-кристаллизаторов, которыми могут служить расплавы солей щелочных металлов. В этом случае механизм кристаллизации определяет наличие расплавов, природа флюса простого или сложного состава, в том числе эвтектик с твердым реагентом, его поведение в процессе горения. Как видно из рисунка 5а, в расплаве с NaCl кристаллы нитрида вначале приобретают форму сферы (шара). Их можно отнести к типу «антискелетных» кристаллов. Судя по фотографиям, представляющим общий вид расплава, формирование кристаллов нитрида кремния идет в объеме расплава, в котором образуется сразу большое число центров кристаллизации. Когда кристалл-шар расщепляется, образуются сложные древовидные «ветвистые» дендриты (рис. 5б). В соответствии с известным механизмом дендритного роста разветвленного кристалла [17] вначале растут длинные «ветки», затем на них образуются другие до тех пор, пока не коснутся друг друга и не заполняют межосевые пространства. После этого дендрит превращается в кристалл (в данном случае $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) с неправильной внешней огранкой (рис. 5г). Таким образом, дендрит является как бы промежуточной формой кристалла, которая затем сменяется игольчатой. Подобный тип кристаллов свидетельствует об ускоренном росте кристаллов нитрида при высоких скоростях синтеза в СВС и наличии ускоренной кристаллизации продуктов горения, которая характерна, как известно, для неравновесных процессов. Созданию условий ускоренной кристаллизации нитрида кремния и получению энергетически неустойчивых продуктов способствует закалка реакционной массы путем быстрого сброса из реактора газообразного азота, находящегося под давлением. Такой прием приводит иногда не только к охлаждению, но и к переохлаждению продуктов синтеза вплоть до низких температур с образованием аморфных продуктов горения.

Морфологическая картина продуктов горения паров кремния в газообразном азоте при конденсационном синтезе с образованием скелетных кристаллов, а также дендритный рост кристаллов нитрида кремния в расплавах солей металлов наглядно подтверждают существование при СВС неравновесного механизма структурообразования, отмеченного уже для ряда

неорганических соединений и положенного в основу концепции образования в режиме горения нанодисперсных частиц [18].

До сих пор речь шла о формировании кристаллов β -нитрида кремния в условиях СВС-конденсационного синтеза (с испарением кремния и его взаимодействием с газообразным азотом) и в расплавах солей в условиях высоких скоростей протекания реакции азотирования и ускоренной кристаллизации охлажденных продуктов горения. Однако, как известно, нитрид кремния имеет еще одну модификацию – α - Si_3N_4 . Это низкотемпературная фаза существует до температуры 1500°C.

При получении нитрида кремния в режиме конденсационного синтеза во многих экспериментах в том или ином количестве наряду с β - Si_3N_4 наблюдается образование α -модификации нитрида. При низких давлениях азота ($\leq 1,0$ МПа) образуется до 50% масс α - Si_3N_4 . Морфология α -нитрида очень разнообразна: ватообразные скопления, паутинообразные нановолокна, трубки, наноленты, «наночветы» (рис. 6).

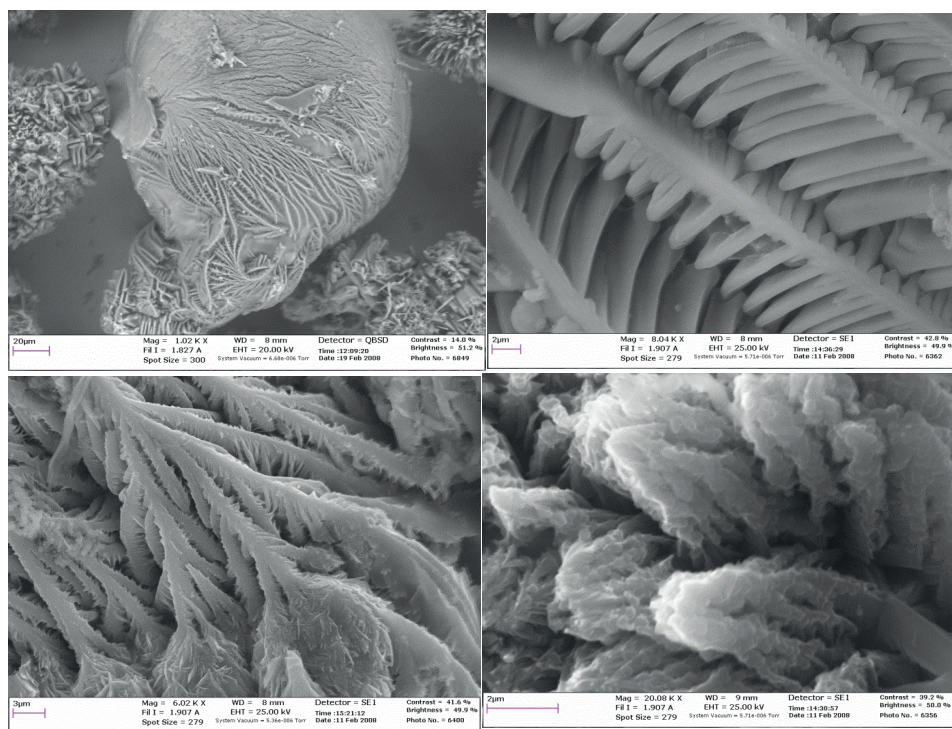


Рис. 5. Эволюция структуры β - Si_3N_4 , полученного при ускоренной кристаллизации из расплава: (а) сфера с центрами кристаллизации, (б,в) ветвистые древовидные дендриты, (г) «неправильные» кристаллы.

В условиях конденсационного синтеза при горении кремния в газообразном азоте α -нитрид кремния образуется по газофазному механизму с протеканием газотранспортных реакций при участии монооксида кремния, которая практически всегда присутствует в реакционной массе. Как известно,

моноокись кремния существует в виде димера $(\text{SiO})_2$ в газообразном состоянии и при быстром охлаждении переходит в твердый порошок полимерного типа $(\text{SiO})_n$, который полностью возгоняется при температуре выше 1700°C . Моноокись может быть получена по реакции $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}\uparrow$. Источником монооксида могут быть пленки оксида на частицах кремния, которые восстанавливаются при горении, что неоднократно отмечалось ранее. Кроме того в реакции может участвовать кислород, содержащийся в газообразном азоте, с образованием оксида и монооксида кремния. По теоретическим расчетам [13] азотирование монооксида кремния реакция довольно медленная даже в условиях горения и протекает при более низких температурах, чем при азотировании паров элементарного кремния. Но именно эти условия, по-видимому, способствуют образованию α -фазы нитрида кремния.

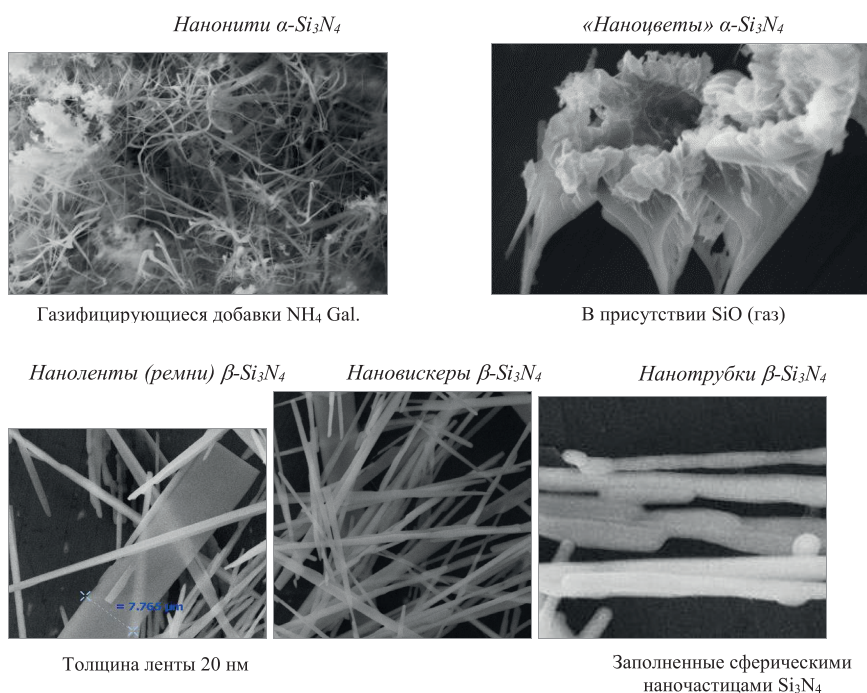


Рис. 6. Образование наночастиц α и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при разных условиях подвода азота к зоне горения.

Подтверждением роли монооксида в образовании α -модификации Si_3N_4 служат результаты, полученные при исследовании механизма горения кремния в газообразном азоте в присутствии кислородсодержащих органических добавок [19]. В этой работе было показано, что выход $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ повышался с увеличением количества кислорода, содержащегося в составе органической добавки, что может быть связано с повышением парциального давления газообразного монооксида кремния.

В данной работе были проведены эксперименты по азотированию в газообразном азоте в режиме горения твердой монооксида кремния $(\text{SiO})_n$, которая при высоких температурах может диспропорционировать и реагировать

с азотом в газовой фазе с образованием нитрида кремния. По данным рентгенофазового анализа нитрид кремния, полученный из монооксида, представляет собой кристаллы двух типов: с гексагональной и тетрагональной решеткой (рис. 7а,б). Гексагональный нитрид кремния (рис. 7а) состоит из довольно длинных стержней с четкой огранкой торцов, диаметр стержней в массе не превышает 50 нм при длине до 10 мкм. Тетрагональный нитрид (рис. 7б) образуется в виде частиц, собранных в агломераты.

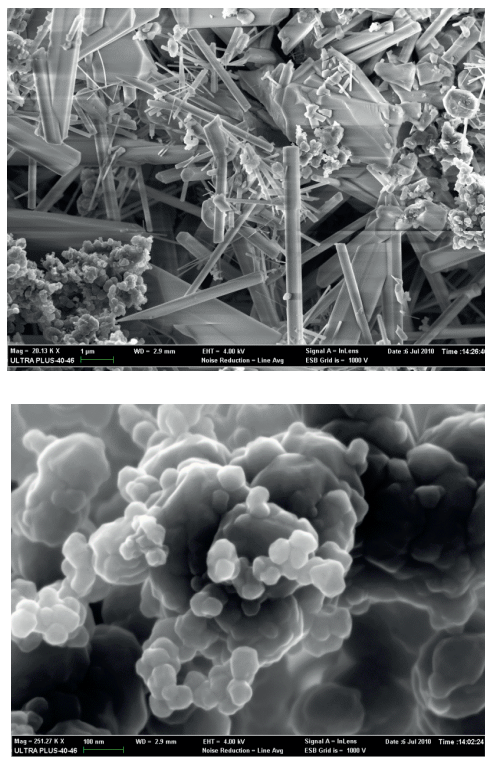


Рис.7. SEM-изображение кристаллов нитрида кремния, синтезированного при горении монооксида кремния в газообразном азоте: (а) стержни – гексагональная структура, (а,б) тетрагональная структура (агломераты).

Появление в продуктах горения нитрида кремния с тетрагональной кристаллической решеткой наблюдается впервые и представляет большой интерес. Как известно, к наиболее изученным нитридам кремния относится нитрид состава Si_3N_4 , имеющий гексагональную кристаллическую решетку и существующий в виде α и β -модификаций. Практически совсем не изучены нитриды с нарушением его стехиометрии (SiN_x). Строение SiN_x определяет замещение атомов азота атомами кремния в тетраэдре. Нам пока не удалось установить точный состав тетраэдрической фазы SiN_x . Скорее всего, она представляет собой нитрид Si_2N_2 , не обнаруженный ранее при использовании метода СВС. Структура стержней несколько отличается от структуры кристаллов нитрида, синтезированных в условиях «конденсационного синтеза» при взаимодействии с газообразным азотом паров элемен-

тарного кремния, в том числе большей величиной соотношения d/l у нитрида кремния со структурами стержней и их меньшим диаметром.

Можно предположить, что морфология кристаллов кремния во многом зависит от природы «предшественника» – реагента, подвергающегося азотированию. Синтез нитрида при горении элементарного кремния в чистом газобразном азоте способствует образованию «стержней» β - Si_3N_4 со сравнительно невысоким значением соотношения диаметра и длины d/l ($d = 1-1,5$ мкм, $l = 5-8$ мкм). При переводе азотирования в газовую фазу с помощью газифицирующихся добавок (чаще всего галогенидов аммония) формируются длинные тонкие нитевидные кристаллы α - Si_3N_4 ($d = 100-300$ нм, $l \geq 10$ мкм), **рис. 6**, повторяющие фактически структуру полимероподобного диимида кремния $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$, являющегося прекурсором при азотировании кремния.

Моноокись кремния $(\text{SiO})_n$, также как имид кремния, имеющая «полимерную» структуру, способствует образованию «волоконистых» кристаллов α - Si_3N_4 в мягких условиях конденсационного синтеза с протеканием реакции: $2\text{SiO} + 2\text{N}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + 1,5\text{O}_2$.

При высокотемпературном азотировании монооксида кремния, сопровождающимся диспропорционированием монооксида или добавок, в реакции с азотом участвует элементарный кремний, и полупродуктом азотирования в этом случае является β -нитрид кремния со структурой вискеро- или монокристаллов [20]. Следует отметить, что малые величины диаметра стержней и соотношение d/l , отличное от стандартных значений, определяется, скорее всего, природой элементарного кремния, выделяющегося в результате распада монооксида кремния.

Заключение

Многообразие морфологических разновидностей частиц нитрида кремния определяет большой спектр электрофизических, физикомеханических и химических свойств этого соединения, а также уже сейчас дает возможность создавать различные приборы для электро- и радиотехники, электроники, оптики и др. областей техники. В настоящее время широко используются армирующие волокна Si_3N_4 для повышения механической прочности материалов, в том числе брони. Слоистые наночастицы с геометрической анизотропией изменения отражательной способности в перспективе могут обеспечить создание маркеров в медицине, штрих-кодах, лазерах, фотодетекторах, преобразователей частот и др.

Новый подход к изучению структуро- и фазообразованию неорганических соединений с использованием морфологических особенностей продуктов горения, как инструмент для понимания механизма взаимодействия реагентов в режиме СВС, расширит уже существующие методы исследования СВС-процессов, разработанные на основе теории горения и материаловедения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. – *ДАН СССР*, 1972, 204, № 2, с.366-369.

2. A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview. – *Int. J. of SHS*, 2008, Vol.17, No. 4, pp. 242-265.
3. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов. – *Успехи химии*, 2004, 73 (2), с. 157-170 (*Rus.Chem.Ref.* 2003, 73(2), p. 147-159).
4. Боровинская И.П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем. – В сб.: «Горение и взрыв». Материалы 4 Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука. 1977. – с.138-148.
5. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. О закономерностях спинового режима распространения фронта горения. *Физика горения и взрыва*, 1980, т.16, №2 с. 3-10.
6. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes. – *Pure and Appl. Chem.*, 1992, Vol. 64, No. 7, p. 941-953.
7. Микро- и наноструктурированные материалы. Фоторепортаж из «пятого измерения» / Под ред. академика Ю.Д. Третьякова – М.: «Премимум», 2008. – 185 с.
8. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. - 456 с.
9. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. – *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1983, № 2, с. 150-154.
10. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
11. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в 2-х томах. Т.2. Кн.2. П-Э: Материалы и технологии / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода – Киев: Наукова думка, 2008, 893 с.
12. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте. – *Физика горения и взрыва*, 1990, Т. 26, № 1, с.45-52.
13. Мукасян А.С., Мартыненко В.М., Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Блинов М.Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте. – *ФГВ*, 1986, № 5, с. 43-49.
14. T. Ignatieva, I. Borovinskaya. Chemical Dispersion as a Method for Segregation of Ultrafine and Nanosized Powders of SHS Refractory Compounds. – *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2013, Vol. 15, No. 2, pp. 111-116.
15. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в 2-х томах. Т. 1: Основы науки о материалах. / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода – Киев: Наукова думка, 2008, 1151 с.
16. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокomпозитов на основе твердофазных нанореакторов. – *Успехи химии*, 2004, Т.73, № 9, с. 974-998.
17. Kaiser B., Stegemann B., Kaukel H., Rademann K. Instabilities and pattern formation during the self-organized growth of nanoparticles on graphite. – *Surface Science*, 2002, Vol. 496, No. 1-2, pp. L18-L22.
18. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. / ИСМАН, Черноголовка, 2000, 238 с.
19. Т. В. Баринаова, И. П. Боровинская. Некоторые особенности горения кремния в азоте в присутствии добавок органических соединений. – *Неорганические материалы*, 2014, том 50, № 11, с.1169-1173.
20. Rodriguez M.A., Makhonin N.S., Escrina J.A., Borovinskaya I.P., Osendi M.I., Barba M.F., Iglesias J.E., Moya J.S. Single crystal beta-Si₃N₄ fibers obtained by self-propagating high temperature synthesis. – *Adv. Mater.*, 1995, Vol.7, No. 8, pp.745-747.

ГЛАВА 11

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС СВЕРХТУГОПЛАВКИХ
КАРБИДОВ

Авторы: В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»
vvkurb@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000011

ВВЕДЕНИЕ

Современные твердые ракетные топлива имеют температуру горения 3600-3800 °С и могут содержать до 30-35% твердых абразивных частиц. Поэтому существующие углерод-углеродные композиционные материалы не удовлетворяют этим требованиям. Путь к решению этой проблемы состоит в использовании материалов на основе твердых и сверхтугоплавких соединений. Карбиды TaC, TiC, ZrC и HfC обладают высокой температурой плавления, твердостью, коррозионной стойкостью и стойкостью к абляции (испарение под действием излучения) [1-6].

Сочетание высокой теплопроводности и низкого КТР определяет высокую стойкость материала к термическому удару. У карбидов и боридов переходных металлов КТР примерно одинаков и равен $(6-7)10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Исключением является TaB₂ – его КТР заметно выше, чем у TaC ($8,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ и $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, соответственно).

Твердые растворы на основе карбидов в ряде случаев являются более перспективными материалами, чем стехиометрические [1-6] монокарбиды. Известно, что карбиды циркония, тантала и гафния обладают одними из самых высоких температур плавления (3808 К, 4053 К и 4163 К, соответственно) и вместе с тем устойчивы к коррозионным средам, термическим ударам и окислению [4-7]. Карбид тантала имеет неограниченную взаимную растворимость с TiC, ZrC и HfC. Двойные твердые растворы имеют более высокую твердость и термическую стабильность по сравнению с элементами их образующими. В частности, температура плавления двойного карбида (Ta,Hf)C с содержанием HfC 20% по данным [4,5] составляет 4215 К. Помимо повышенной температуры плавления, экстремальной зависимостью от состава сложного карбида обладают и другие их физико-химические свойства, например, удельное электрическое сопротивление [6], микротвердость, коэффициент термического расширения [5,6], температуропроводность [5].

Данные карбиды применяются при производстве твердосплавного режущего инструмента [7-16], электротехнике, атомной промышленности, медицине и др. Кроме того, тантал и его соединения находят широкое применение в восстановительной хирургии, главным образом, благодаря высокой прочности и твердости, которые сочетаются с отличными пластическими

характеристиками, высокой химической стойкостью, биосовместимостью и биоактивностью [8].

Задача производства однофазных двойных карбидов $(\text{Ta},\text{Hf})\text{C}$ и $(\text{Ta},\text{Zr})\text{C}$ с использованием традиционных подходов представляется затруднительной из-за необходимости длительного высокотемпературного спекания для завершения диффузионных процессов. Например, в работе [9] не было достигнуто однофазное состояние спеченных таблеток TaC-ZrC , TaC-HfC . В работе [10] приведена диаграмма состояния $\text{TaC} - \text{ZrC}$, построенная на основе результатов компьютерного моделирования. Подтверждены ранее опубликованные данные работ [4,5] о том, что карбид циркония образует с карбидом тантала непрерывный ряд твердых растворов [16] и температура плавления у двойных карбидов $(\text{Ta},\text{Zr})\text{C}$ выше, чем у индивидуальных соединений. В то же время по результатам расчетов возможен распад твердого раствора в широкой области концентраций TaC-ZrC при температуре ниже 900°C . Однако эти данные не подтверждены экспериментом. Недостаток экспериментальных данных является проблемой создания технологии получения сверхтугоплавких материалов.

К традиционным методам получения тугоплавких карбидов относится карботермическое восстановление оксидов или реакция металлов с углеродом (температуры синтеза обычно составляют $1800\text{--}2500^\circ\text{C}$) [5]. Методы порошковой металлургии, основанные на окислительно-восстановительных реакциях вследствие существенного различия в химической активности оксидов металлов, а также разницы коэффициентов диффузии углерода в карбидных решетках, не позволяют получить однофазный продукт заданного состава. Например, карбид циркония можно получить одним из следующих способов [17-18]: непосредственным насыщением циркония углеродом или восстановлением оксида циркония углеродом, при котором исходные компоненты берут в виде порошков. Процесс идет через образование низших оксидов циркония и последующего образования карбида циркония по реакции $\text{ZrO} + 2\text{C} = \text{ZrC} + \text{CO}$. Этот метод применяется для получения технически чистого карбида циркония в промышленных масштабах. Обычно процесс проводят при температуре около 2000°C . Восстановление Ta_2O_5 и последующее образование карбида тантала проводят при температурах $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ в среде водорода или в вакууме. Поэтому совместное восстановление исходного сырья с целью получения сложного карбида, как правило, не дает положительного результата.

Существуют и более современные методы получения однофазных двойных карбидов заданного состава, например, гибридный метод синтеза нанокристаллических тугоплавких карбидов, включающий стадии контролируемого гидролиза прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля, его сушки и предварительной термической обработки с формированием высокодисперсной, химически активной исходной смеси «оксид металла – углерод» и карботермический синтез при пониженном давлении и умеренных температурах ($1300\text{--}1500^\circ\text{C}$). Таким образом, были получены однофазные нанокристаллические тугоплавкие карбиды состава Ta_4HfC_5 и Ta_4ZrC_5 [17,18]. Однако из-за того, что данный процесс является многостадийным и дли-

тельным, поиск альтернативных способов получения сверхтугоплавких карбидов по-прежнему актуален.

В качестве эффективного способа получения двойных карбидов с максимальной температурой плавления [4,5,9,17] может использоваться метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [14, 19, 20-29]. СВС позволяет за один технологический цикл синтезировать новые материалы, в том числе порошковые и объемные. Первые работы, посвященные получению карбидов циркония, тантала и гафния методом СВС и изучению его свойств, были выполнены Мержановым А.Г. и Боровинской И.П. еще в 1972 году [25]. Разработка СВС – технологий получения сверхтугоплавких карбидов невозможна без анализа механизма и кинетики процессов горения, фазо- и структурообразования.

Процесс горения в смесях Ti-C, Hf-C и Zr-C протекает после образования в зоне прогрева расплава металла-реагента, последующего формирования реакционной поверхности путем капиллярной пропитки графита (сажи) и растворения углерода в расплаве по механизму реакционной диффузии [29- 31].

При горении смеси Ta-C лимитирующей стадией является твердофазная диффузия через слой образовавшегося продукта, но перенос углерода к поверхности танталовых частиц, как показано в работе [33,34], происходит посредством рециркуляции CO и CO₂ по циклу Будуара–Бэлла: взаимодействие молекулы CO₂ с углеродом с образованием двух молей CO; газотранспортный перенос 2CO к поверхности частиц Ta; хемосорбция 2CO на поверхности; двухстадийное взаимодействие тантала с углеродом с образованием сначала полукарбида Ta₂C, а затем карбида тантала по схеме $Ta + 2CO \rightarrow TaC + CO_2$; десорбция молекулы CO₂ с поверхности образовавшегося слоя карбида тантала; перенос CO₂ к поверхности углеродной частицы; взаимодействие CO₂ с углеродом с образованием 2CO и т.д.

С точки зрения механизма и кинетики горения тройные системы Ta-Me-C, где Me – Zr, Hf и Ti похожи. Во всех тройных системах адиабатическая температура горения выше температуры плавления одного из металлов. Имеются две основные химические реакции, одна из которых протекает по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая – при существенной роли газофазного переноса одного реагента к другому. Так, в работах [33-35] в системах Ta-Ti-C, Ta-Ti-C-Ca₃(PO₄)₂ и широком диапазоне варьирования концентрации тантала в смеси от 10 до 45% обнаружены температурные профили волны горения с двумя характерными максимумами тепловыделения, свидетельствующие о горении в режиме отрыва в результате протекания последовательных химических реакций. Однако с ростом концентрации Ta и начальной температуры T₀ происходит слияние двух максимумов и горение переходит из режима отрыва в режим слияния, когда последовательные реакции становятся параллельными.

При горении трехкомпонентных смесей Ta-Me-C, где Me- Ti, Zr, Hf можно ожидать аналогичных проявлений – эффектов отрыва и/или слияния волн горения в зависимости от состава смеси, дисперсности порошков, масштаба гетерогенности смеси и начальной температуры T₀. В то же время на поверхности пиррофорных порошков Zr, Hf в условиях поставки и хранения

формируется прочная оксидная пленка, предотвращающая металлы от самопроизвольного воспламенения на воздухе. Это может привести к затруднениям инициирования реакции СВС. Одним из возможных решений для снятия кинетических затруднений является смешение трехкомпонентных реакционных смесей Та-Ме-С в условиях, при которых происходит полное или частичное механическое разрушение оксидных пленок на поверхности частиц циркония.

В данном обзоре представлены результаты исследований особенностей синтеза наиболее интересных и востребованных сверхтугоплавких карбидов.

1. Система Та - Ti-C.

1.1 Особенности горения

Макрокинетические характеристики горения изучали на составах, соотношение компонентов в которых варьировались в соответствии с условием: $(90\% - X)(Ti + 0,5C) + X(Ta + C)$, где параметр зашихтовки $X = 10, 30, 50\%$ (см. табл. 1.).

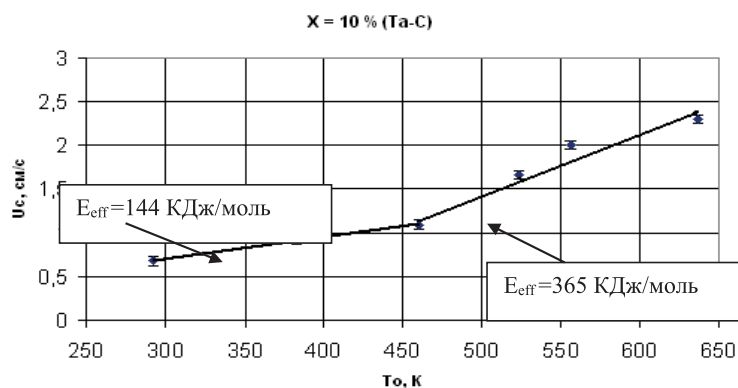
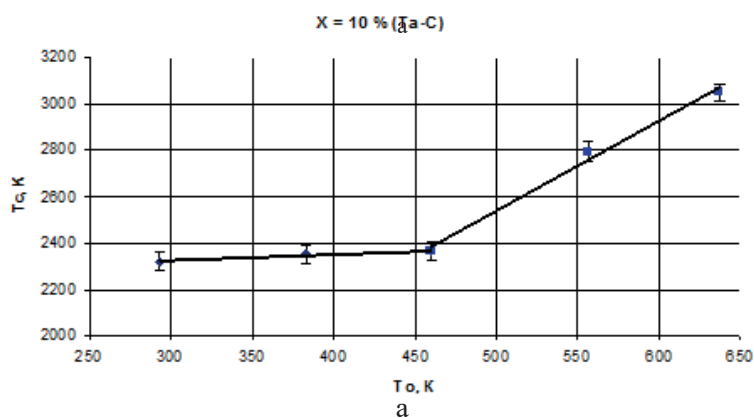
Температурные профили волны горения, а также зависимости температуры и скорости горения от T_0 были получены при использовании реактора постоянного давления на образцах диаметром 10 и высотой 15 мм. Реактор вакуумировался до остаточного давления 1 Па, после чего заполнялся аргоном до 0,15 МПа.

Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения смесей с различным параметром зашихтовки X от начальной температуры (T_0) представлены на рисунках 1-3.

Таблица 1. Составы шихты и расчетная температура горения.

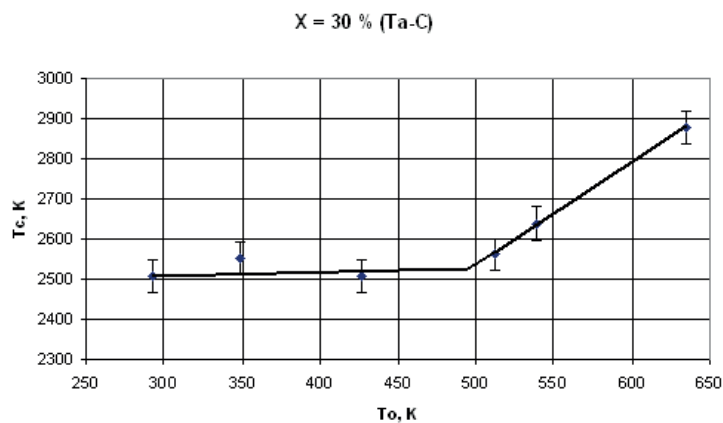
X, масс. %	Состав шихты, вес. %			Расчетная адиабатическая температура горения, К
	Ti	Ta	C	
10	80,0	9,5	10,5	2261
30	62,3	28,1	9,6	2405
50	44,5	46,9	8,6	2602

Из графиков (рис. 1а-3а) видно, что в интервале значений T_0 от комнатной до 450-500 К температура горения изученных составов увеличивается линейно. Для составов $X=10\%$ и 30% выше 450 К происходит резкое увеличение скорости и температуры горения, что свидетельствует о смене механизма горения.

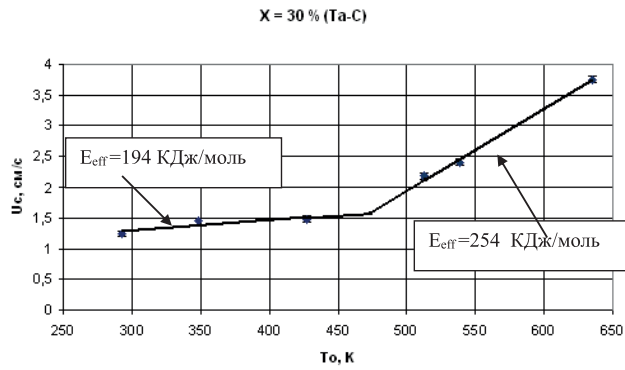


б

Рис. 1. Зависимость температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты T_o при $X=10\%$.

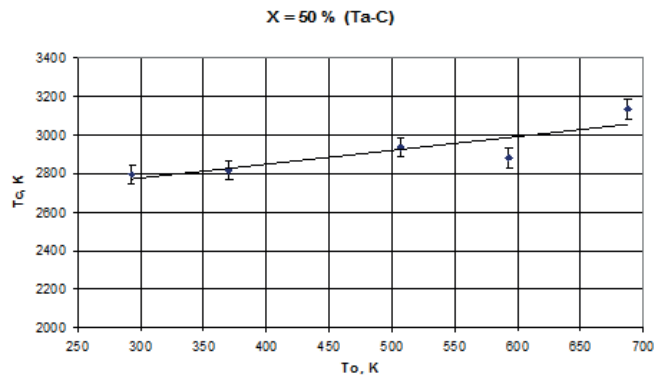


а

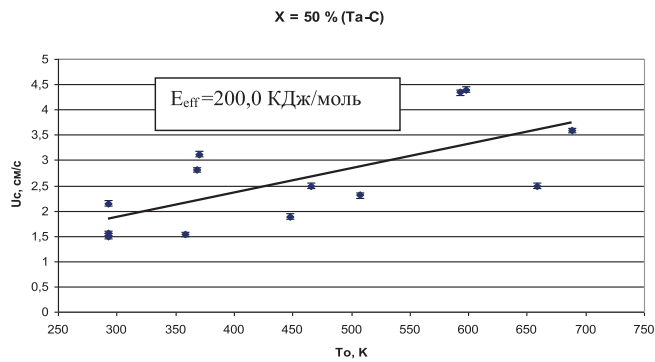


б

Рис. 2. Зависимость температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты T_0 при $X = 30\%$.



а



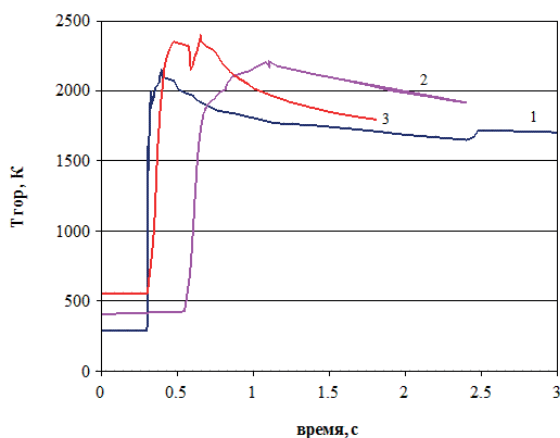
б

Рис. 3. Зависимость температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры нагрева шихты T_0 при $X = 50\%$.

С ростом T_0 более 500 К горение переходит из режима отрыва к режиму слияния, что сопровождается приростом тепловыделения в зоне горения в результате протекания двух параллельных химических реакций. В работе [34] были проанализированы термограммы волны горения смесей с различным параметром зашихтовки. При $X = 10\%$ профиль имеет сложный характер, что связано как со стадийностью реакции, так и с микроструктурными особенностями процесса - деформацией среды и образованием отдельных горячих очагов реакции вблизи термопары. Начало реакции отмечено резким подъемом температуры. Это свидетельствует о быстропротекающей первой стадии реакции. Затем следует резкое падение температуры. Такое поведение типично для тех случаев, когда горение происходит по эстафетному механизму.

Для смеси с $X=50\%$ зависимости температуры и скорости горения от T_0 в интервале 300–700 К близки к линейным, что свидетельствует о едином механизме горения и протекании в широкой зоне горения параллельных химических реакций образования карбидов титана и тантала. Однако при тонком рассмотрении термограмм горения (рис. 4), снятых при различных T_0 , видно, что при нагреве выше 493 К выделяются два максимума тепловыделения с временным разделением 0,2 секунды. Анализ данных термограмм подтвердил установленный в работе [33] эффект, связанный с образованием двух максимумов. Подобный характер профиля волны горения возможно связан с тем, что с ростом T_0 происходит пространственный отрыв химических реакций, взаимодействующих по различным механизмам и имеющих различающиеся значения энергии активации. Это может быть интерпретировано с позиций теории волн горения при протекании двух и более параллельных или последовательных реакций [24, 28-30]. В смесях с малой концентрацией тантала во фронте горения происходит реакция титана с углеродом, протекающая через стадию плавления и капиллярного растекания титана по развитой поверхности сажи. При этом реакция тантала с углеродом протекает в зоне догорания. Такой режим горения называют обычно режимом отрыва. При увеличении концентрации тантала интенсивность второй реакции возрастает, а интенсивность реакции титан-углерод, соответственно, падает, и горение постепенно переходит в режим слияния. Для смеси с $X=50\%$ вклад реакции образования карбида тантала становится более заметным, и при T_0 более 500 К горение (без заметного изменения средней скорости горения), по-видимому, постепенно переходит в режим отрыва.

Из рис. 1а - 3а видно, что при $T_0 = 300$ К температура горения увеличивается с ростом параметра зашихтовки от 2300 К при $X=10\%$ до 2800 К при $X=50\%$. Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с расчетным значением адиабатической температуры горения, согласно которым, благодаря более высокой адиабатической температурой горения смеси $Ta+C=TaC$ (2736К) по сравнению со смесью нестехиометрического состава $Ti+0,5C=TiC_{0,5}$ (2218К), интегральная температура горения трехкомпонентной смеси увеличивается (см. табл. 1).



1 - $T_0 = 293$ К, 2 - $T_0 = 388$ К, 3 - $T_0 = 493$ К

Рис. 4. Температурные профили для образца $X = 50\%$.

Представленные экспериментальные данные по кинетике горения (рис. 16-36) иллюстрируют пропорциональную зависимость скорости горения от T_0 . Для каждого значения X с ростом T_0 скорость горения увеличивается почти в 2 раза. Были построены графики зависимости $\ln U$ от $1/T_c$ и по наклону прямых на каждом участке определялся температурный коэффициент скорости горения [34] для каждого состава (рисунки 16-36). Скорость горения также увеличивается с ростом параметра зашихтовки X . На основании имеющихся данных о средних скоростях горения смесей $Ta+C=TaC$ и $Ti+0,5C=TiC_{0,5}$ (0.6 и 2.0 см/с, соответственно [33,35]) дано объяснение эффекту роста скорости горения, которое основано на ведущей роли реакции образования карбида титана. Увеличение X приводит к росту содержания углерода в шихте относительно титана. Следовательно, уже на первой стадии может образовываться карбид титана с большей стехиометрией.

1.2 Структурообразование продуктов синтеза Ti-Ta-C

Исследования стадийности протекания реакций образования карбидов титана и тантала в волне горения при первичном и вторичном структурообразовании выполнялись на закаленных образцах с остановленным фронтом горения. Остановка фронта горения осуществлялась путем закалки образцов в массивном медном блоке [32]. Реакционная смесь (см. табл. 1) запрессовывалась в клинообразный вырез массивного медного блока, который обеспечивал быстрый теплоотвод из образца. Из-за сильного удлинения образца при закалке в клине не удалось получить качественный образец для дальнейших исследований. Поэтому было принято решение о закалке образца на медной пластине. Прессованный брикет шириной 12 мм и длиной 40 мм с относительной плотностью 55-60 % устанавливали на массивную медную пластину. К одному торцу брикета подвели вольфрамовую спираль для инициации процесса горения, а другой торец прижимали ко второй медной пластине. Для остановки фронта горения изменялась толщина бри-

кета. Микроструктура в области затухания позволяла судить о механизме первичного структурообразования

Состав продуктов синтеза и параметры решетки комплексного титано-танталового карбида представлены в таблице 2. Видно, что для исследуемых параметров зашихтовки X продукт представляет собой однофазный твердый раствор $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$. Вид типичной дифракционной картины не меняется для всех исследованных составов ввиду полной взаимной растворимости карбидов титана и тантала. С повышением X период решетки карбида увеличивается. Изменение параметра решетки близко к расчетному и происходит в полном соответствии с литературными данными [38-39].

Таблица 2. Результаты РФА в зависимости от параметра зашихтовки X .

Параметр зашихтовки, $X\%$	Состав шихты	Фазовый состав продукта горения	Период решетки, нм
10	Ti- 9,5%Ta-10,5%С	$(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$	$A = 0,4304$
30	Ti-28,1%Ta-9,6%С	$(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$	$A = 0,4316$
50	Ti-46,9%Ta -8,6 С	$(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$	$A = 0,4331$

Для подробного анализа процессов фазо- и структурообразования в тройной системе Ti-Ta-C проводились электронно-микроскопические исследования и микрорентгеноспектральный анализ различных участков остановленных фронтов горения (ОФГ), которые позволили представить динамику превращений в волне горения исследуемой трехкомпонентной системы.

Рассмотрим микроструктуры, снятые в различных областях ОФГ на примере образца с $X=10\%$ (Рис. 5-7). На рисунке 5а приведена микроструктура фронта горения. Слева от видимой линии фронта горения (белая линия) находится зона прогрева с исходными еще не расплавившимися титановыми частицами размером 10-80 мкм (точки 1 и 2 на частицах светло-серого цвета). Справа от линии находится зона горения - реагирующая среда после расплавления титана и капиллярного растекания его по поверхности сажи (метки 3 и 4 с соотношением компонентов Ti- 90%, С- 10%). На представленных фотографиях (Рис. 5) видны белые частицы тантала размером 40-60 мкм.

На рисунке 5в можно наблюдать первичное структурообразование в зоне горения. Из пересыщенного титанового расплава выделяются мельчайшие зерна нестехиометрического карбида титана. Размер первичных кристаллов карбида титана заметно меньше 1 мкм. Далее по мере удаления от зоны горения к зоне дореагирования зерна карбида титана вырастают до 2-3 мкм.

Интересно проследить за областями, в которых расположены частицы тантала. Вблизи фронта горения обнаружены частицы титан-танталового твердого раствора с содержанием титана до 6.5%. Данный твердый раствор образовался в результате растворения тантала в расплаве титана и практически не содержит углерода.

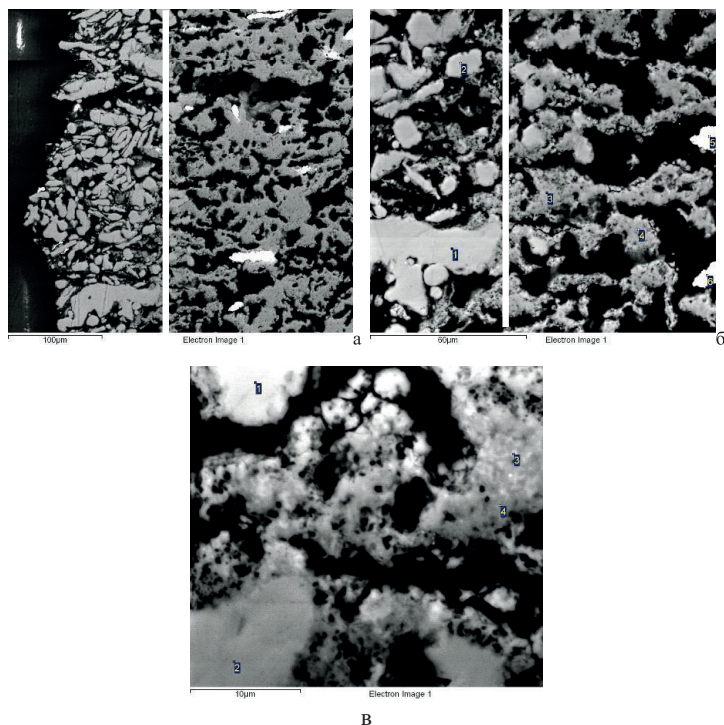


Рис. 5. Микроструктура ОФГ при $X=10\%$ около фронта горения: 1, 2- исходные титановые частицы в зоне прогрева; 3, 4 – реагирующая среда в зоне горения (после расплавления титана и капиллярного растекания его по поверхности сажи) с соотношением компонентов Ti- 90%, C- 10%.

Частицы тантала начинают реагировать заметно позже, лишь в зоне до-реагирования. На рис. 6а,б показаны реагирующие танталовые частицы. Здесь происходит растворение - диффузионное проникновение тантала (карбида тантала) в титановый расплав и в подрешетку нестехиометрического карбида титана. При этом области диффузионного влияния тантала имеют более светлый цвет.

По данным микроанализа состав белых частиц отвечает исходному порошку тантала, светло-серые области обогащены титаном и представляют собой скопление зерен карбида титана. Однако при более детальном анализе распределения элементов внутри этих зерен (рис. 6в) видно, что титана больше в центре, а тантала - на периферии зерен. Формирование кольцевой структуры свидетельствует о том, что первоначально образуются зерна карбида титана, а дальнейший их рост (вторичное структурообразование) происходит за счет растворения в этих зернах тантала или карбида тантала. При этом содержание тантала в карбидном зерне зависит от масштаба гетерогенности. Вблизи мест расположения растворяющихся танталовых частиц образуются карбидные зерна $(\text{Ti,Ta})\text{C}$ с повышенным содержанием тантала (см. рис. 6 б,в). Таким образом, структурная микронеоднородность зависит от размера частиц тантала.

Общий вид ОФГ при $X=30\%$ также характеризуется двумя структурными составляющими: белыми частицами тантала, сохранившими форму и размеры, и серыми областями, представляющими собой скопление зерен карбида титана. Однако, несмотря на то, что тантала в смеси больше, в данном случае содержание тантала в зернах карбида титана ниже, чем в образце с $X=10\%$. По-видимому, это связано с тем, что в реагирующей системе с большим параметром зашихтовки количество расплава титана уменьшается, и диффузионный переход тантала в карбид титана затормаживается. В целом сразу за фронтом горения структура состоит из двух карбидов титана и тантала и небольшого количества сложного карбида (рис. 7, табл. 3).

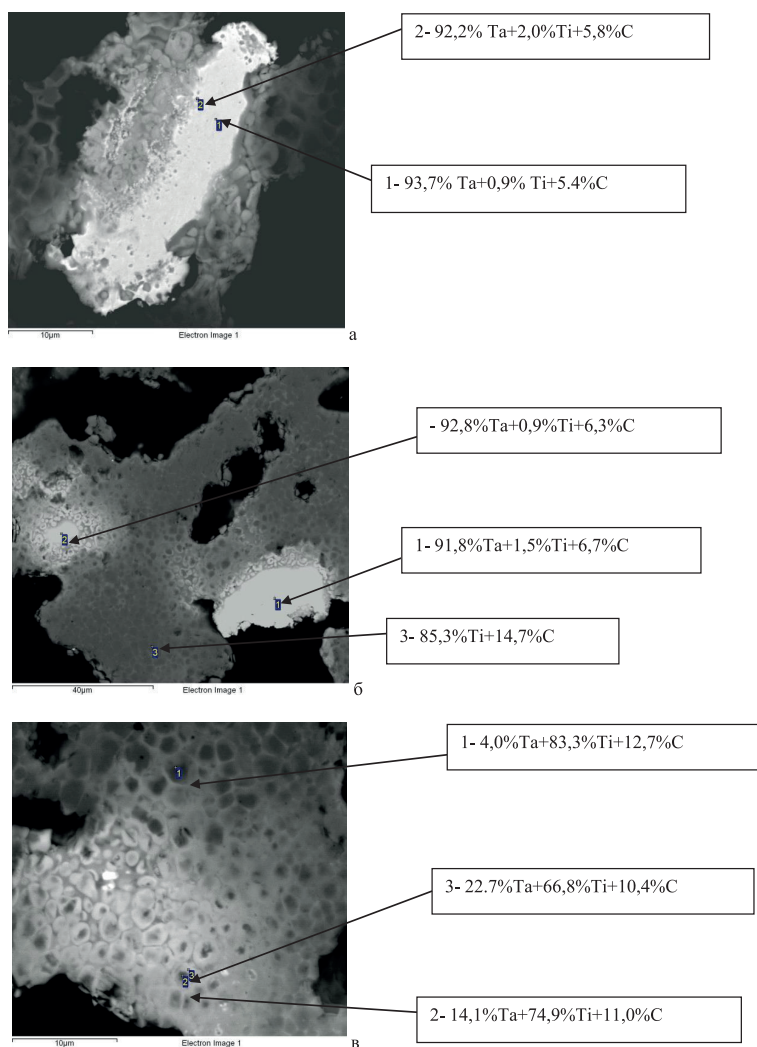


Рис. 6. Микроструктура ОФГ при $X=10\%$ в зоне дореагирования: а, б - реагирующие частицы Та, в – образовавшиеся зерна комплексного карбида (Ti,Ta)C - вторичное структурообразование.

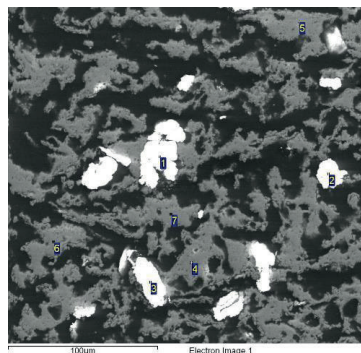


Рис.7. Микроструктура характерных участков образца ОФГ при $X=30\%$.

Таблица 3. Результаты микроанализа различных областей на рис.7.

№	C, % (вес.)	Ti, %	Ta, %
1	4,03	0,00	95,97
2	3,15	0,76	96,09
3	5,07	0,00	94,93
4	15,19	84,81	0,00
5	14,91	84,00	1,09
6	14,43	84,15	1,42
7	13,42	86,58	0,00

Аналогичная картина наблюдается при исследовании структуры ОФГ смеси с наибольшим параметром зашихтовки $X=50\%$. Микроструктуры образцов $X=30\%$ и $X=50\%$ качественно похожи. Некоторое различие заключается в том, что происходит выраженное структурное разделение по составу отдельных областей (Рис. 8). В частности образуется больше областей, которые представляют собой либо карбид тантала, либо карбид титана. В то же время по сравнению с $X=30\%$ здесь повышается содержание тантала в карбиде $(Ti,Ta)C$.

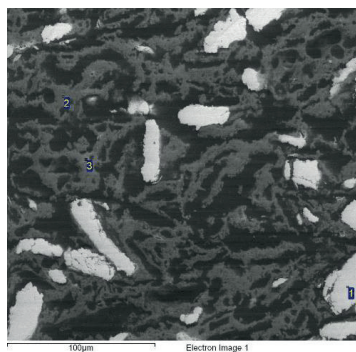


Рис. 8. Микроструктура характерных участков ОФГ при $X=50\%$.

Таблица 5. Результаты микроанализа различных областей на рис. 8.

№	C, % (масс)	Ti, %	Ta, %
1	-	-	100,00
2	23,18	76,82	
3	27,12	66,22	6,66

1.3 Структура и свойства компактных продуктов синтеза (Ti,Ta)C.

Для получения компактных керамических образцов проводилась оптимизация технологических режимов силового СВС- компактирования: времени задержки прессования после окончания горения, времени выдержки горячих продуктов синтеза под давлением, а также давления прессования [33]. Исследование структуры и свойств проводили на компактных образцах, приготовленных по оптимальным режимам.

Микроструктуры компактных продуктов синтеза, полученных из реакционных смесей с $X=10\%$ и $X=50\%$, приведены на рисунке 9. Видно, что с ростом параметра зашихтовки средний размер карбидного зерна (Ti,Ta)C уменьшается от 8 до 4 мкм, что также подтверждается результатами работы [34]. Объяснить данный эффект можно с позиции стехиометрии образующихся карбидных зерен. С ростом X понижается степень дефектности зерен карбида титана по углероду, а, следовательно, снижается и диффузионная подвижность атомов углерода в решетке карбида с большей стехиометрией [38]. Процесс рекристаллизации и перекристаллизации через жидкую фазу карбидных зерен затормаживается. Причиной снижения скорости роста карбидного зерна также является уменьшение количества расплава.

Некоторые свойства продуктов синтеза приведены в таблице 4.

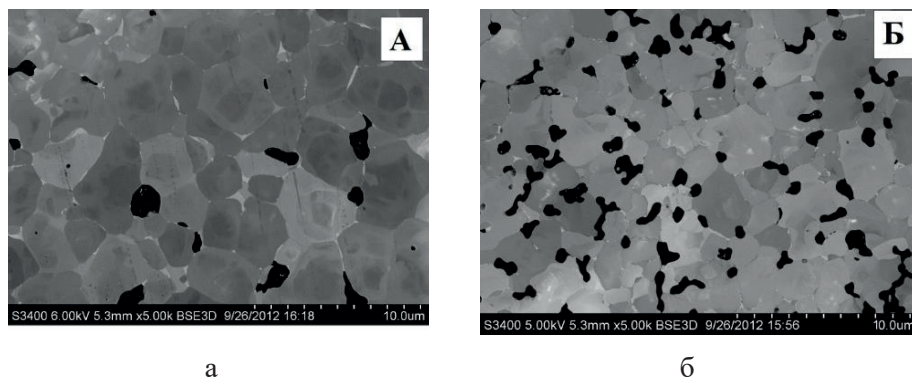
Рис. 9. Микроструктура и внешний вид продуктов СВС-компактирования с $X=10\%$ (а) и $X=50\%$ (б).

Таблица 4. Свойства продуктов синтеза в зависимости от параметра зашихтовки.

X, вес. %	Гидростатическая плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Микротвердость, Нц ГПа
0	4,3	96	17,0
10	4,5	90	16,5
30	4,8	82	15,8
50	5,7	81	14,2

Из таблицы 4 видно, что с ростом X относительная плотность уменьшается от 90 % до 81 %. Как отмечалось выше, с ростом X увеличивается стехиометрия карбидных зерен по углероду и концентрация растворенного карбида тантала. Это приводит к снижению доли вязкопластичной связки в момент деформирования и ухудшается прессуемость горячих продуктов синтеза. Наряду с ростом остаточной пористости в интервале значений X от 10% до 50%, снижается микротвердость карбидных зерен. Это является закономерным результатом, т.к. микротвердость карбида тантала ниже, чем карбида титана [38].

Полученные материалы были испытаны на стойкость к высокотемпературному окислению при 1000°C на воздухе. Наибольшую жаростойкость показал сплав, полученный из шихты с параметром зашихтовки $X=10\%$, несмотря на более высокую пористость (таблица 4) по сравнению с образцами нестехиометрического карбида титана $TiC_{0,5}$. Прирост массы для данного сплава составил менее 8 г/м² за 50 часов окисления на воздухе, что превышает жаростойкость образцов не только нестехиометрического карбида титана $TiC_{0,5}$, но и стехиометрических карбидов TiC и TaC , полученных горячим прессованием [38].

2. Система Ta-Zr-C

2.1 Особенности горения

Состав смеси Ta-10,4%Zr-6,9%C выбран из расчета образования наиболее тугоплавкого в системе Ta-Zr-C твердого раствора $(Ta,Zr)C$ с 20% ZrC. [9,16]. Механическое активирование (МА) смеси Ta-Zr-C приводит к незначительному измельчению частиц тантала вследствие его относительно высокой пластичности. При МА частицы деформируются в чешуйки, в которые внедряются более мелкие частицы сажи и циркония, после чего происходит образование агломерированных гранул размером 200-300 мкм (Рис. 10). По мере увеличения времени МА происходит многократный процесс разрушения и объединения частиц в агломераты, что приводит к усреднению их размеров и измельчению внутренних слоевых структур. Средний размер частиц при времени МА 5 и 15 минут близок как для агломератов (~50-150 мкм), так и для слоев их образующих, изменяясь от нескольких микрон в ширину до 50 мкм в длину (рис. 10 а и в). При 10 минутах МА агломераты достигают 200-300 мкм, увеличивается размер отдельных слоев, образованных танталом. В то же время при 15 минутах толщина внутренних слоев существенно измельчается.

Следует отметить, что в интервале 3-15 минут МА продукты реакции в данной смеси не обнаружены. Дальнейшие исследования проводили на реакционной смеси после 5 минут МА.

Экспериментальные исследования процесса горения показали, что в смесях, приготовленных в обычной шаровой мельнице, а также в механически активированных смесях при времени МА менее 3 минут инициировать СВС- реакцию не удастся. Взаимодействие в режиме горения наблюдалось при времени МА более 3 минут.

Значения температуры и скорости горения в зависимости от T_0 представлены в таблице 5. Видно, что T_r на 600 К ниже адиабатической температуры горения $T_{r,ад}$ (2914 К). Такое заметное снижение связано как с тепловыми потерями на прогрев окружающей среды, так и с протеканием эндотермической реакции газификации углерода и образованием CO.

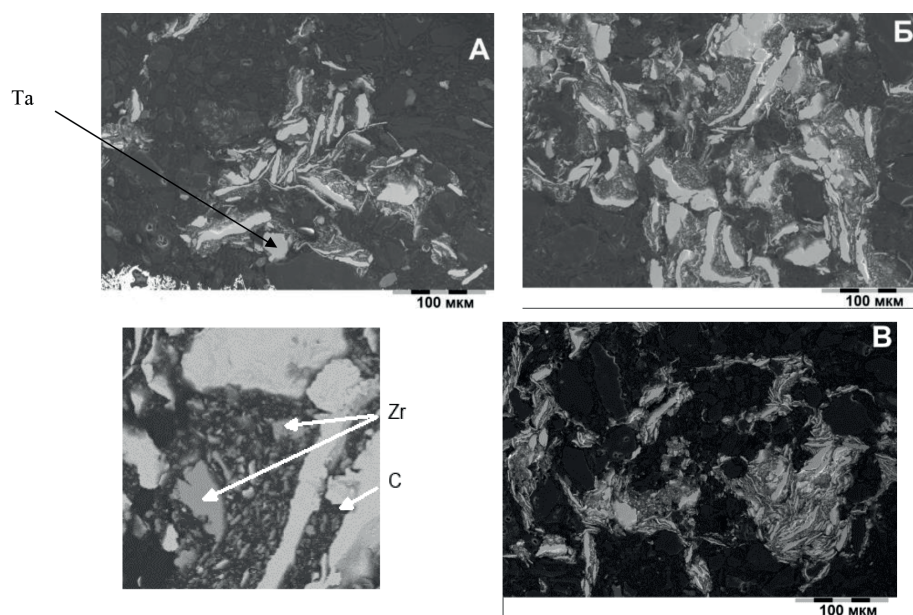


Рис. 10. Микроструктура МА смесей. Время активирования: а-5 мин.; б- 10 мин.; в-15 мин. Белые частицы – Ta, серые – Zr, черные – сажа.

Таблица 5. Влияние времени МА и начальной температуры на параметры горения.

Время МА, мин	T_0 , К	$T_{разогрева}$, К	U_r , мм/с	T_r , К
3	298	-	1.4	2133
	373	753	0.86	2358
	398	898	0.9	2231
	578	941	0.95	2176
	718	998	0.97	2154
5	298	-	2,2	2284
	398	1050	Тепловой взрыв	2298

Несколько неожиданным оказался характер влияния T_0 на скорость и температуру горения смеси после 3 мин МА. При подогреве выше 373 К значения практически не меняются. Однако даже при незначительном нагреве смеси выше комнатной температуры заметно падает U_r с 1,4 до 0,9 мм/с, а T_r растёт. Что же является причиной такого необычного поведения? Для ответа на данный вопрос были подробно изучены термограммы процесса горения.

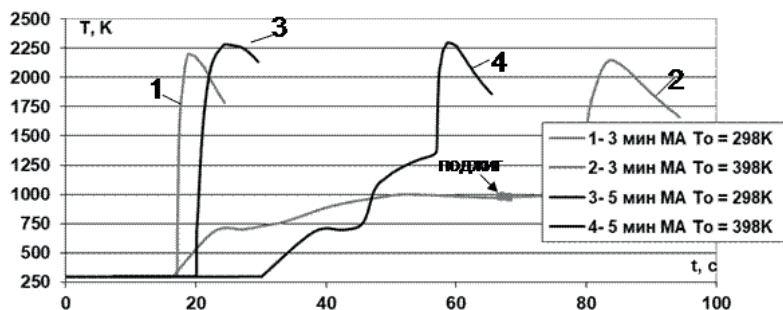


Рис. 11. Температурные профили волны горения механически активированных смесей Та-Zr-C при времени 3 и 5 мин и начальной температуре 298 и 398 К.

Анализ профиля процесса горения в атмосфере аргона выявил ряд особенностей. На рис. 11 представлены термограммы процесса горения, который был инициирован с помощью электрического импульса от спирали: в первом случае при комнатной температуре 298 К (кривые 1 и 3); во втором - после нагрева до $T_0=398$ К (кривые 2 и 4). В обоих случаях сначала включалась запись температурного профиля, а затем подавался подогрев. Инициирование реакции горения при комнатной температуре в обоих образцах (при 3 и 5 мин МА) приводило к резкому подъему температуры в результате начала горения спустя 10 с от момента инициирования. Во втором случае при $T_0=398$ К нагрев образцов происходил с боковой поверхности. Поскольку термопара заглублена в центре, то показания температуры в центре отстают от показаний температуры на поверхности образца. Поэтому нагрев в печи проводился с минимальной скоростью. Для образца из смеси, механически активированной в течение 5 минут (кривая 4), нагрев начался на 30 секунде и к 38 секунде образец прогрелся до 678 К, после чего нагрев был отключен. Температура продолжала расти за счет выравнивания градиента температур между центром и поверхностью образца и на 42,5 секунде составила $T=696$ К. Однако после выравнивания температура не понизилась, а, напротив, продолжила свой рост до $T=711$ К, и через 3 с (на 47,7 секунде) составила $T=1071$ К в результате саморазогрева. Затем скорость саморазогрева образца замедлилась и на 57 секунде температура образца составила 1357 К. После этого на 58,8 с от начала записи произошло объемное самовоспламенение (тепловой взрыв) и температура достигла 2298 К. Температура саморазогрева ($T_{\text{разогрева}}$), как видно из таблицы 1, возрастает с ростом начальной температуры T_0 .

Запись температурного профиля горения образца смеси после 3 мин МА (кривая 2 рис. 11) показала, что он начал нагреваться на 18 с. На 23 с, когда выключили нагрев, температура составила 680 К. Однако на 27 с начался саморазогрев образца от 701 К до 1000 К на 53 с. В интервале времен 57-67 с температура практически не менялась. На 67 с при 974 К был произведен поджиг локальным нагревом от спирали. Так как скорость горения в этом интервале температур невысокая (см. таблицу 1), только на 78 с волна горения дошла до спая термопары, и на 83 с была зафиксирована температура

горения, которая составила 2149 К.

Описанные выше особенности тепловых процессов на термограммах обусловлены следующим. После МА смеси в ПЦМ реакционные смеси становятся активными по причине механического разрушения (трением и деформацией) оксидных пленок на поверхности частиц циркония и роста концентрации адсорбированного кислорода. Адсорбированный кислород взаимодействует как с сажей с образованием CO_2 или CO (при низких температурах по прямым реакциям, которые являются экзотермическими), так и с металлами Zr и Ta . Порошок циркония является пирофорным и в контакте с кислородом может воспламениться даже при низких температурах. По-видимому, в описанных экспериментах адсорбированного кислорода оказалось достаточно для того, чтобы окисление циркония проходило даже в атмосфере аргона. Поэтому причиной саморазогрева является экзотермическая реакция окисления циркония кислородом, накопившемся в процессе механического активирования. По данным химического анализа с ростом времени МА концентрация общего кислорода увеличивается почти в 3 раза с 0,7 в шихте смешанной в конусном смесителе до 2,1 % после 5 минут МА.

Как было показано выше (табл. 5), предварительный подогрев смеси до 373 К ведет к снижению U_r . Это можно объяснить образованием оксидной пленки, которая временно блокирует реакционную поверхность частицы Zr . Такая окисленная частица циркония участвует в реакции с углеродом на более поздней стадии, выступая в зоне горения как инертный разбавитель. Скорость горения падает при незначительном изменении температуры.

При концентрации адсорбированного кислорода до 2,1 % (после 5 минут МА) саморазогрев самопроизвольно может перерасти в объемное горение, что является слабо контролируемым процессом. По этой причине длительное механическое активирование (выше 5 мин) и увеличение начальной температуры (выше комнатной) становится не желательным как с точки зрения пожаро- и взрывобезопасности, так и с точки зрения обеспечения качества продуктов синтеза. Время МА должно быть достаточным для разрушения оксидных пленок, вскрытия активной поверхности циркония и инициирования послынного стационарного горения. В конкретных условиях время МА нужно выбирать в интервале 3-5 мин.

2.2 Структурообразование продуктов синтеза Ta-Zr-C

Для изучения процессов фазо- и структурообразования был проведен ДРФА образующихся продуктов и микрорентгеноспектральный анализ остановленного фронта горения (ОФГ). Микроструктуры с характерными областями анализа представлены на Рис. 12. На Рис. 12а показана зона прогрева исходной смеси, где взаимодействие еще не началось. Здесь хорошо видны отдельные частицы тантала, циркония и находящиеся между ними частицы сажи. На Рис. 12б приведена микроструктура в зоне горения, т.е. начало химического взаимодействия. Слева показана крупная частица тантала, по краям которой уже образуются мелкие зерна карбида, состав которых представлен в таблице 6. В центре этой частицы зародышей карбидных зерен пока не видно. Серые области (т. 1, 2 и 4 Рис. 12б) обогащены цирко-

нием. В правом нижнем углу видна крупная светлая частица тантала, реакция в которой еще не началась (т. 3 Рис. 12б), т.к. на ней не видно округлых карбидных зерен и она сохранила вытянутую осколочную форму, характерную для частиц тантала в МА-смеси.

При более детальном рассмотрении зоны горения, примыкающей к зоне догорания, можно выделить два типа частиц, отличающиеся своей морфологией: сферические (Рис. 12в) их доля не велика $\leq 15\%$ и плоские (Рис. 12г). По всей видимости сферические частицы образуются в местах растекания расплавленного циркония, о чем свидетельствуют данные микроанализа. Во всех точках исследуемых частиц содержание циркония выше (таблица 7 т. 1, 3-5), чем на других рядом расположенных частицах (таблица 7 т.2). На Рис. 12г хорошо видна плоская частица, покрытая очень мелкими карбидными зернами размером $\sim 100\text{-}200$ нм. Состав их неоднороден, но содержание тантала всегда больше, чем циркония (таблица 8).

В зоне догорания проходят диффузионные процессы, которые приводят к выравниванию концентрации компонентов (таблица 9) и росту карбидных зерен. Размер зерна увеличивается до $5\text{-}10$ мкм (Рис 12д). Однако некоторая неоднородность по фазовому составу сохраняется. РФА зоны догорания показал присутствие в ней 3 фаз: фаза стехиометрического монокарбида тантала TaC с параметром решетки равным $0,4455$ нм в количестве $\sim 55\%$; двойного тантал-циркониевого карбида $(\text{Ta,Zr})\text{C}$ $\sim 33\%$ с параметром $0,4489$ нм, что соответствует $14,0\%$ Zr в карбиде; небольшое количество ($1\text{-}2\%$) полукарбида тантала Ta_2C . Незавершенность диффузионных процессов в образцах связана с высокой скоростью охлаждения закаленных образцов.

Для подтверждения стадийности протекания химических реакций в волне горения смеси после МА в течение 5 минут были проведены эксперименты по определению фазового состава методом динамического рентгеноструктурного анализа (ДРФА) [31]. Результаты представлены в виде выборочной последовательности дифрактограмм, снятых в процессе горения в ячейке, расположенной непосредственно в плоскости гониометра.

Дифракционная картина эволюции кристаллической структуры исходных реагентов и продуктов синтеза представлена на рис. 13. Дифрактограмме исходной смеси ($\tau = 0$ с) соответствует рис. 13а. На нем зафиксированы отражения от плоскости (110) и (211) Ta. Zr представлен 2 пиками от плоскостей (100) и (002), а его сильная линия (101) накладывается на (110) Ta. Также накладываются линии (201) Zr и (211) Ta. Рефлексов от углерода не наблюдается, поскольку в работе использовали аморфную сажу. Фазовый состав смеси соответствует Ta + Zr.

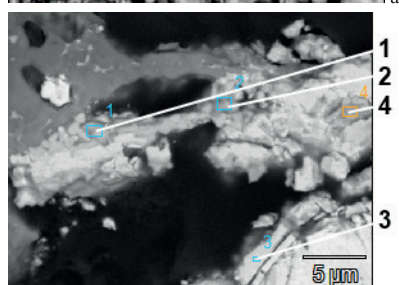
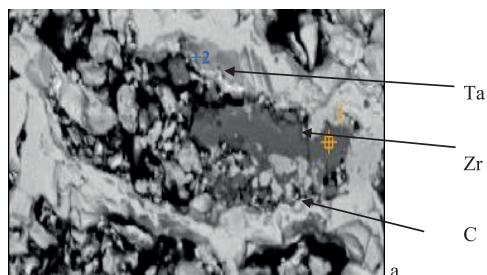


Таблица 6. Состав ОФГ в зоне горения.

N	Содержание, % ат.		
	Ta	Zr	C
1	42,6	14,5	42,9
2	42,9	6,2	50,9
3	53,3	0,1	46,4
4	38,1	19,0	42,9

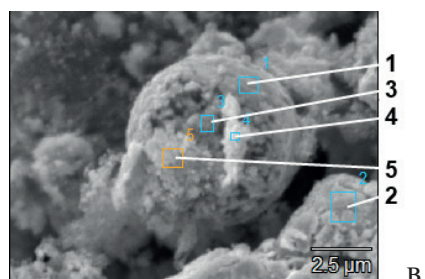


Таблица 7. Состав ОФГ в зоне горения.

N	Содержание, % ат.		
	Ta	Zr	C
1	25,1	32,0	42,9
2	46,7	7,7	45,6
3	25,1	31,9	43,0
4	29,4	35,9	34,7
5	12,4	42,7	44,9

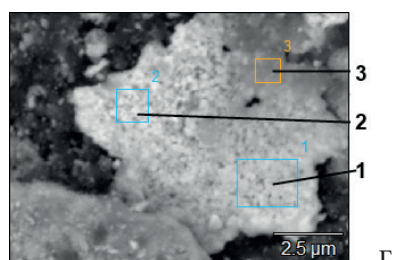


Таблица 8. Состав ОФГ в зоне догорания.

N	Содержание, % ат.		
	Ta	Zr	C
1	35,1	5,3	60,6
2	56,8	8,5	34,7
3	43,5	16,7	39,8

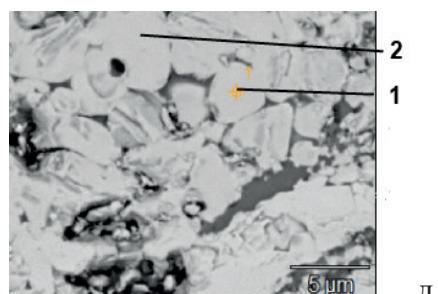


Таблица 9. Состав ОФГ в зоне продукта синтеза.

N	Содержание, % ат.		
	Ta	Zr	C
1	38,4	13,3	48,3
2	40,1	9,2	50,7

Рис. 12. Характерные участки ОФГ на образце из смеси после МА в течение 5 минут: а- зона прогрева; б, в- зона горения; г – зона догорания, д – продукт синтеза.

Непосредственно после прохождения фронта горения через $\tau = 8$ с (Рис. 13 б) на дифрактограмме исчезают пики Zr (100) и (002), и начинает проявляться пик ZrO_2 (111), интенсивность которого со временем увеличивается. Хорошо видны пики ZrO_2 , начиная с 11 с. Одновременно уменьшается интенсивность пиков Ta от плоскостей (110) и (211), что может свидетельствовать как о начале взаимодействия тантала с углеродом, так и об уменьшении интенсивности из-за снижения доли свободного циркония вследствие его окисления. Отражения от плоскостей Zr (101) и Ta (110) накладываются из-за уширения линий, что является следствием МА и связано с измельчением частиц порошка. Кроме того, в этот же диапазон углов попадают отражения от соответствующих плоскостей всех образующихся карбидов: (100) и (002) Ta_2C ; (111) и (200) TaC ; (111) и (200) ZrC , размер которых на начальном этапе не превышает 100 нм, что также способствует уширению линий. Об образовании Ta_2C можно судить по отражению от плоскости (110) в области углов $59-60^\circ$, 2θ $CuK\alpha$, карбида циркония - по отражению от плоскости (220) 55.45° , 2θ $CuK\alpha$. Интенсивность отражения от плоскости (200) Ta низкая и в данных условиях съемки не наблюдалась на рентгенограмме исходной смеси. На 11 с на рентгенограммах в области углов 55.45° и $59-60^\circ$, 2θ $CuK\alpha$ видны пики соответствующие отражениям (220) ZrC и (110) Ta_2C . Однако вопрос об образовании Ta_2C не однозначен, т.к. возможно наложение линий (110) Ta_2C и (220) TaC . Как можно видеть на Рис. 13 (11 и 19 с), интенсивность линии низкая, при этом ее ширина составляет $\sim 5^\circ$. С увеличением времени интенсивность указанных пиков возрастает.

Наблюдая за трансформацией пиков тантала (110) и (211) можно отметить, что с течением времени они начинают уменьшаться, растягиваясь сначала в сторону меньших углов, а начиная с 19 с в сторону больших углов. Движение в сторону меньших углов связано с плавлением циркония, образованием карбида циркония и его растворением в тантале. Смещение линий тантала в сторону больших углов может свидетельствовать об образовании карбида тантала и растворении в нем циркония.

Анализ данных динамического РФА (рис. 13) подтвердил, что взаимодействие в данной системе начинается с окисления циркония на 8 с и затем, начиная с 11 с происходит образование карбидов циркония и тантала. После 19 с дифракционная картина характеризуется сужением рентгеновских линий и их расщеплением. Однако принципиально дифракционная картина не меняется, что говорит об окончании процесса фазообразования. Усиление интенсивности линий (рис. 5 -33 с) происходит за счет роста кристаллов образовавшихся фаз.

В отличие от закаленных образцов продукты, полученные по технологии силового СВС- компактирования в «песчаной пресс-форме» являются однофазным твердым раствором $(Ta,Zr)C$ с параметром решетки 0,4493 нм, что соответствует содержанию 17.5 ат.% растворенного ZrC .

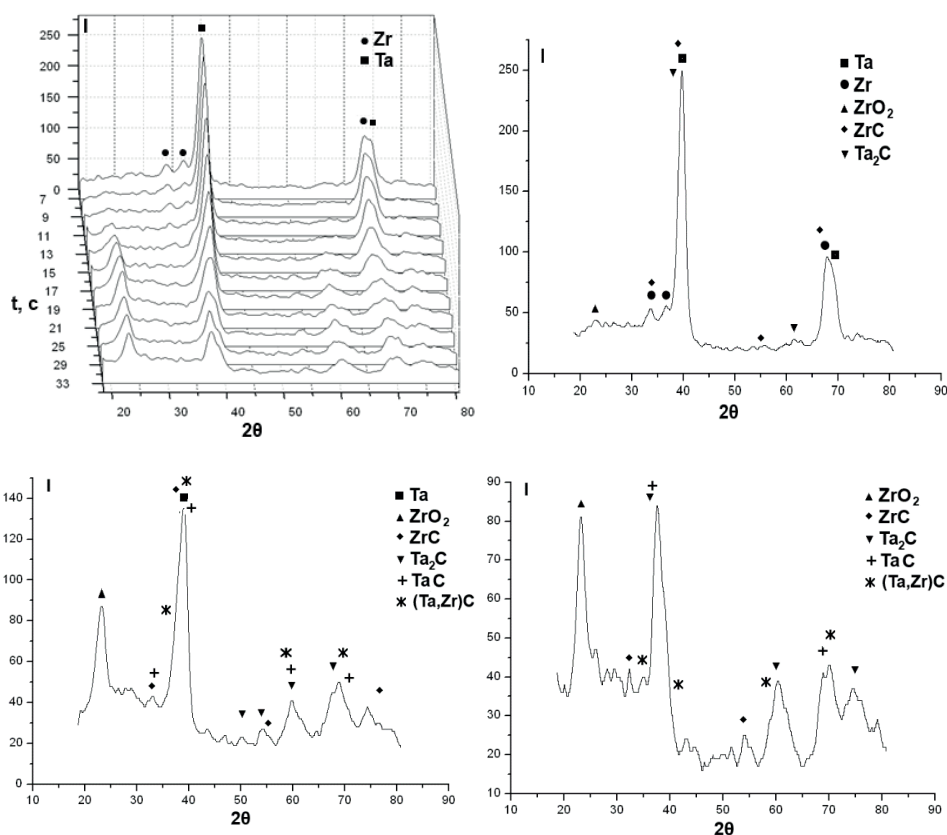


Рис. 13. Выборочные дифрактограммы процесса горения МА смеси Ta-Zr-C.

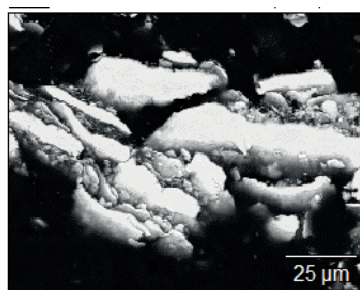
3. Система Ta-Hf-C

3.1 Исследование процесса горения

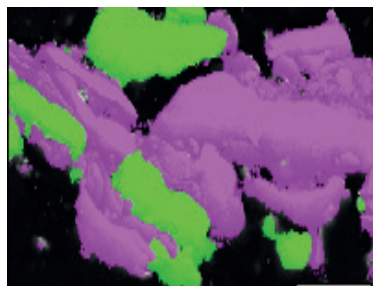
Анализ продолжительности МА в планетарной центробежной мельнице АИР (250 об/мин) на морфологию частиц Ta, Hf и сажи (Рис. 14 а-г) показали, что частицы металлов измельчаются и расплющиваются, образуя после 10 мин композитные гранулы, состоящие из чередующихся слоев тантала и гафния, разделенные тонкими прослойками сажи длиной в несколько десятков микрон и толщиной 1-3 мкм. МА продолжительностью более 10 мин приводит к существенному уменьшению масштаба гетерогенности. Однако из-за высокого сродства гафния к кислороду реакционные смеси после МА являются высоко пирофорными и работа с ними не представлялась возможной.

Оптимальному состоянию реагентов для осуществления СВС процесса соответствует определенная дислокационная структура металла и необходимая для стационарного горения реакционная поверхность смеси. Поэтому для оценки влияния МА на структуру компонентов проводился анализ уширения рентгеновских линий порошков гафния и тантала.

МА в АИР,
10 мин,
250 об/мин

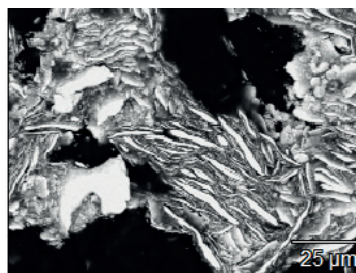


а

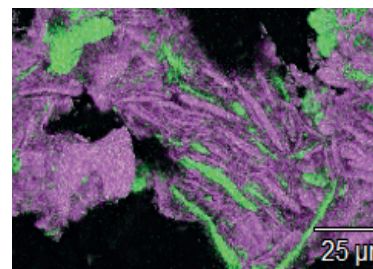


б

МА в АИР,
15 мин,
250 об/мин

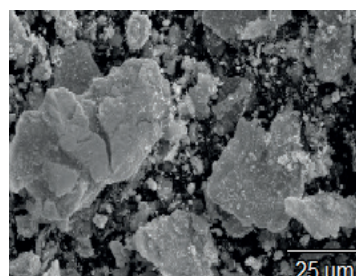


в

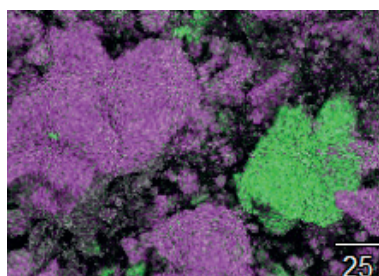


г

МА
в Активатор-
2S, 10 мин,
678 об/мин

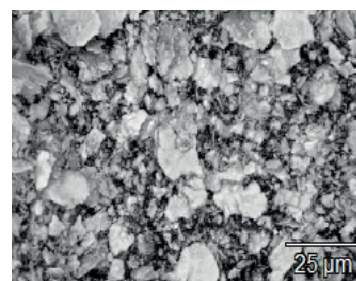


ж

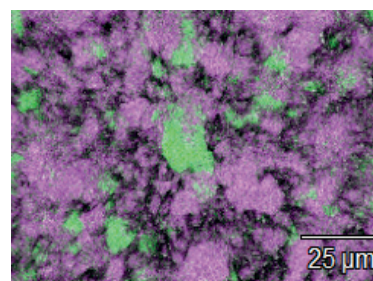


з


МА
в Активатор-
2S, 10 мин,
900 об/мин



д



е

Рис. 14 . Микроструктура реакционной смеси Ta+Hf+C и карты (б-е) распределения элементов после МА в мельницах АИР (а-г) и Активатор-2S (д-з) Ta -  , Hf - 

Физическое уширение линий определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии [23]. Было изучено влияние продолжи-

тельности активирования на изменение степени микродеформации кристаллической решетки (ϵ) и размера областей когерентного рассеивания (ОКР) компонентов смесей в мельнице АИР при 250 об/мин. Как показало сравнение полученных данных, в интервале продолжительности активирования 5-15 минут изменение размера ОКР и степени микродеформации незначительно и сопоставимо с ошибкой измерений. Так, ОКР для гафния после 5 минут составляет 37 нм, а после 15 минут 34 нм, соответственно, для тантала 47 и 50 нм. Отличие в степени микродеформации решетки гафния после МА составляет 0,38% при 5 минутах и 0,33 при 15 минутах. Аналогично для тантала при тех же временах 0,28 и 0,32%, соответственно. В таблице 10 приведены данные для смеси после 10 минут МА. Полученные результаты указывают на то, что обработка в данной мельнице не приводит к заметному росту внутренней энергии системы, что подтверждено дальнейшими исследованиями.

Таблица 10. Значения ОКР и микродеформации (ϵ) после МА шихты в течение 10 мин.

Скорость вращения, об/мин.	Hf		Ta	
	Размер ОКР, нм	Микродеформация, ϵ , %	Размер ОКР, нм	Микродеформация, %
250	42	0.37	47	0.29
678	7	0.45	10	0.6
900	5	0.6	7	0.76

Для увеличения эффективности МА процесс проводили в планетарной мельнице Активатор-2S с водяным охлаждением и возможностью изменения скорости вращения барабанов до 900 об/мин. Обработка проводилась при скоростях вращения 678 и 900 об/мин. В обоих случаях смесь состояла из равноосных частиц размером до 30 мкм с равномерным распределением элементов. При скорости вращения 900 об/мин распределение элементов более однородное, а распределение по размерам более узкое. На рис. 14 д-з представлены микроструктуры и карты распределения элементов в реакционной смеси после МА при скорости вращения 678 и 900 об/мин. Анализ тонкой структуры МА смесей (таблица 2) показал, что повышение скорости вращения приводит к существенному изменению структуры смесей. МА в мельнице Активатор-2S по сравнению с мельницей АИР (скорость вращения барабанов 250 об/мин) привела к уменьшению размера ОКР на порядок, а степень микродеформации тантала и гафния решетки увеличилась в 1,5-2 раза. Также в Активаторе-2S была опробована схема 2 последовательной загрузки компонентов смеси в барабаны для более полного измельчения частиц гафния. Размер крупных частиц гафния уменьшился с 40-60 мкм до 20-30 мкм, но на размер ОКР и степень микродеформации это не оказало существенного влияния.

С точки зрения механизма и кинетики горения система Ta-Hf-C схожа с ранее изученной Ta-Zr-C [36,39]. В обоих случаях протекают две основные химические реакции, одна из которых - по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая – при существенной роли газофазного

массопереноса. Частицы гафния являются более инертными из-за пассивирующей оксидной плёнки, химическая стойкость которой выше, чем оксида циркония. В результате только при $T_0 = 800$ К, когда адиабатическая температура горения достигает 3274 К, в смесях после МА в Активаторе-2S удалось реализовать процесс горения. Измеренная температура горения составляла 2400 К, что значительно ниже адиабатического значения. Это связано с интенсивным газовыделением и теплообменом с окружающей средой.

Исследуя профили волны горения, также была установлена аналогия с системой Ta-Zr-C, которая состояла в том, что при одновременном МА всех реагентов после начала нагрева отмечался саморазогрев. Вероятной причиной саморазогрева образца после МА является окисление гафния. По данным химического анализа с ростом времени МА концентрация общего кислорода увеличилась с 0,7% в шихте, приготовленной в конусном смесителе, до 2,5 % после 10 минут МА в Активаторе-2S.

3.2 Структурообразование продуктов синтеза Ta-Hf-C

Из всех МА смесей были изготовлены образцы диаметром 48 мм и высотой 10 мм. На рис. 15 а,б представлена микроструктура продукта синтеза из смеси после МА в течение 10 мин в планетарной мельнице АИР. Продукт представлял собой пористый брикет ($\Pi = 40\%$) с размером карбидных зерен 1-5 мкм. Повышенная пористость обусловлена тем, что температура горения оказалась ниже температуры плавления карбида, а твердофазное спекание за несколько секунд не могло привести к заметной усадке.

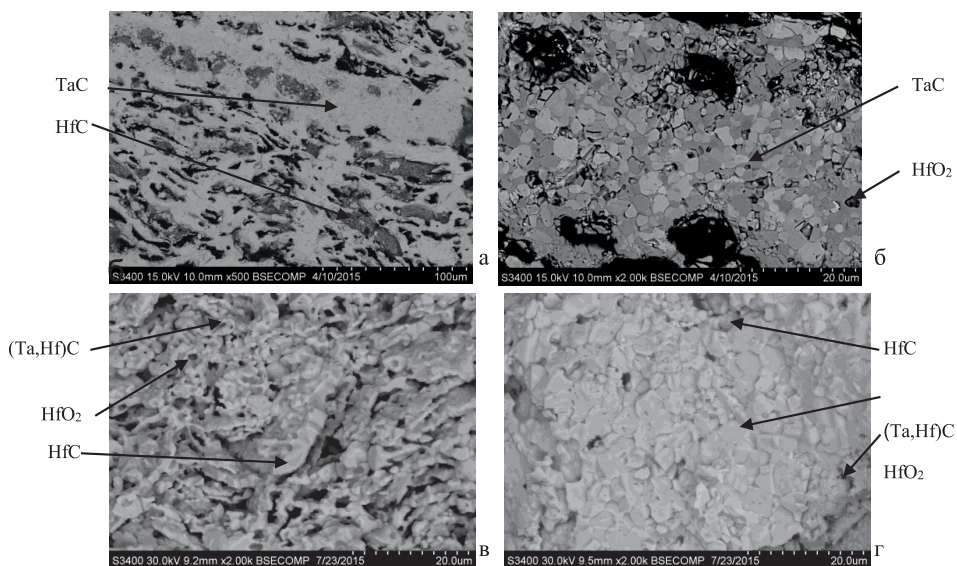


Рис. 15. Микроструктура продуктов синтеза из шихты Ta+Hf+C после 10 мин МА в планетарной мельнице АИР при скорости вращения барабанов 250 об/мин (а, б) и в планетарной мельнице Активатор-2S при скорости вращения 678 (в) и 900 (г) об/мин.

Исследования фазового состава показали наличие твердого раствора на основе TaC с периодом решетки $a = 0,4452$ нм в количестве 84%, а также карбида гафния - 6%, диоксида гафния - 10%. Дальнейшее увеличение продолжительности МА в планетарной мельнице АИР не привело к увеличению концентрации гафния в карбиде тантала, но привело к загрязнению смеси и продукта железом, вследствие натирания мелющих тел и стенок барабанов.

В продуктах синтеза из смесей, приготовленных при скорости вращения 900 об/мин, средний размер зерна немного больше за счет уменьшения доли мелких зерен. В продуктах из смесей, полученных при 678 об/мин, объемная доля зерен размером менее 1 мкм составляет 30%, а при 900 об/мин - 15%.

Из данных РФА (табл. 11) следует, что при одинаковом времени МА, но более интенсивном режиме обработки (900 об/мин), доля двойного карбида (Ta,Hf)C увеличивается. Двойной карбид с наибольшим количеством гафния образуется после синтеза смесей, активированных при скорости вращения 900 об/мин.

Таблица 11. Фазовый состав продуктов синтеза, полученных из смесей Ta+Hf+C при времени МА 10 мин.

Скорость вращения барабанов планетарной мельницы, об/мин	Фазовый состав, %	Период решетки, нм
250	84 % TaC 6 % HfC 10 % HfO ₂	$a = 0,4452$ нм $a = 0,4618$ -
678	81%(Ta,Hf)C 5 % HfC 14 % HfO ₂	$a = 0,44658$ $a = 0,4616$ -
900	2 % HfC 88%(Ta,Hf)C 10 % HfO ₂	$a = 0,4614$ $a = 0,44868$ -

В результате оптимизации условий МА и последующего СВС-компактирования [39] был получен однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки 0,4487 нм и минимальным содержанием оксида гафния ($\leq 1.0\%$).

4. Получение компактных образцов (Ta,Zr)C и (Ta,Hf)C

Порошки двойных карбидов заданного состава (Ta,Zr)C (параметр решетки $a = 0,4493$ нм) и (Ta,Hf)C ($a = 0,4487$ нм), что соответствует ~18,0% ат. растворенного ZrC или HfC, были получены путем размолла высокопористых продуктов синтеза в твердосплавной шаровой вращающейся мельнице до размера частиц менее 5 мкм. На рисунке 16 показана морфология порошков после 4 часов обработки.

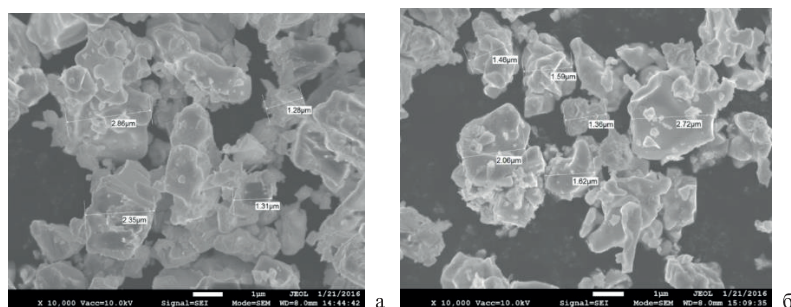


Рис. 16. Морфология порошка двойного карбида а-(Ta,Zr)C и б - (Ta,Hf)C полученных при времени обработки в ШВМ 4 часа.

Из субмикронных порошков (Ta,Zr)C и (Ta,Hf)C по технологиям горячего прессования и искрового плазменного спекания при температуре 2000°C изготовлены компактные образцы диаметром 20 мм и высотой 10 мм с относительной плотностью $(95,0 \pm 5,0) \%$. На Рис. 17 приведена микроструктура компактных образцов однофазных карбидов, а на Рис.18 – их внешний вид.

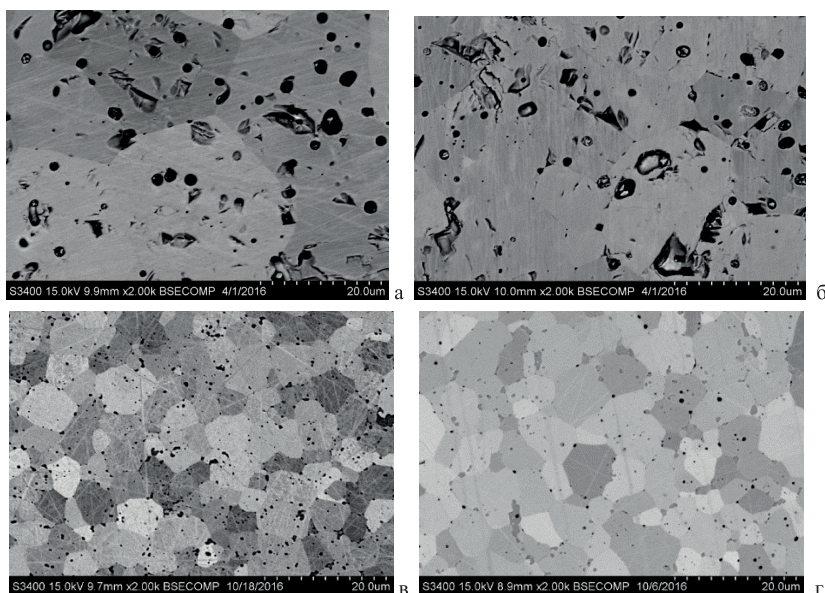


Рис. 17. Микроструктура компактных образцов двойных карбидов (Ta,Zr)C – а, б и (Ta,Hf)C - в, г, полученных при температуре 2000°C по технологиям горячего прессования (а,в) и искрового плазменного спекания (б, г).

Видно, что в спекленных образцах размер зерен (Ta,Hf)C не превышает 10 мкм, что в 3-4 раза меньше, чем у (Ta,Zr)C. Остаточная пористость после ГП несколько выше, чем после ИПС. При этом поры размером менее 1 мкм располагаются преимущественно внутри карбидных зерен.

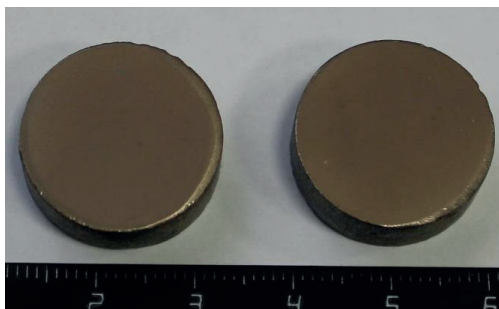


Рисунок 18. Внешний вид компактных образцов $(\text{Ta,Zr})\text{C}$, полученных по технологии ГП (слева) и $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ по технологии ИПС (справа) Методом измерительного индентирования определены механические свойства консолидированных образцов. Значения твердости и модуля упругости двойных карбидов приведены в таблице 12. Видно, что компакты $(\text{Ta,Zr})\text{C}$, полученные по технологии ГП и ИПС, имеют более высокие значения твердости и модуля упругости, чем $(\text{Ta,Hf})\text{C}$.

Таблица 12. Плотность образцов $(\text{Ta,Zr})\text{C}$ и $(\text{Ta,Hf})\text{C}$, полученных ГП и ИПС.

Метод спекания	Температура спекания, °C	Время выдержки, мин	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
$(\text{Ta,Zr})\text{C}$					
ГП	2000	10	$94,7 \pm 5,0$	$32,2 \pm 1,7$	$520,2 \pm 17,2$
ИПС	2000	10	$95,0 \pm 5,0$	$35,7 \pm 1,3$	$536,4 \pm 28,7$
$(\text{Ta,Hf})\text{C}$					
ГП	2000	10	$91 \pm 5,0$	$27,4 \pm 7$	$484,4 \pm 34$
ИПС	2000	10	$93 \pm 5,0$	$24,0 \pm 7$	$423,6 \pm 45$

Резюмируя результаты изложенных исследований можно с уверенностью подтвердить, что метод СВС успешно конкурирует с другими известными методами и является эффективным, экономичным и высокопроизводительным при получении сверхтугоплавких соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng Y, Xiong X, Li G, Chen Z, Sun W, Wang D. Microstructure and ablation behavior of carbon/carbon composites infiltrated with Zr–Ti. Carbon 2012;54:300–309.
2. Shen X-T, Li K-Z, Li H-J, Fu Q-G, Li S-P, Deng F. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame. Corros Sci. 2011;53(1):105–112.
3. Zhao-Ke C, Xiang X, Guo-Dong L, Wei S, Ying L. Texture structure and ablation behavior of TaC coating on carbon/carbon composites. Appl Surf Sci 2010;257(2):656–661.
4. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S.: Melting Point in Systems ZrC – HfC, TaC – ZrC, TaC – HfC. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 6(1), 65 – 67 (1967).
5. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). М.: Металлургия, 1976. 560 с. 6. Barantseva I.G., Paderno V.N., Paderno Yu.B.: Some Physical Properties of Alloys of the Systems ZrC – NbC and TaC – HfC. Powder Metallurgy and

Metal Ceramics, 6(2), 139 – 141 (1967).

7. Zhang X, Liu N. Effects of ZrC on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC–ZrC–Co–Ni cermets. *Mater Sci Eng* 2013;561:270–6.

8. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Kharitonova M.A., Moizhess T.G., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Osaka A., Mavrin B.N., Levashov E.A. Ta- Doped Multifunctional Bioactive Nanostructured Films. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, p.p. 3615–3624

9. Ghaffari, S.A. et al. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180–184.

10. Peng Zhou , Yingbiao Penga, Yong Du , Shequan Wang , Guanghua Wen , Wen Xieb, Keke Chang. A thermodynamic description of the C–Ta–Zr system/ *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 (2013) 408–415.

11. Zhang X, Liu N, Rong C, Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN–Zr–WC–Ni–Co cermets. *Ceram Int* 2009;35(3):1187–93.

12. Rolander U, Weini G, Zwinkels M. Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti, Ta, W)(C, N)–Co cermets. *Int J Refract Met Hard Mater* 2001;19(4–6):325–8.

13. Oestberg G, Buss K, Christensen M, Norgren S, Andren H-O, Mari D, et al. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti(C, N)–W–Co. *Int J Refract Met Hard Mater* 2006;24:145–154.

14. Takeshi Tsuchida, Satoshi Yamamoto. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. January 2004 г., Т. 24, 1, стр. 45-51.

15. «Физические величины» под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. : Энергоатомиздат 1991 стр. 303

16. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1988

17. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т.: Низкотемпературный синтез нанодispersных карбидов титана, циркония и гафния. *Журнал неорганической химии*, (2011) т.56, №5, с. 707-719.

18. Игнатов Н.А. Синтез высокодисперсных и нанокристаллических бинарных и смешанных карбидов тантала и металлов IVб группы в “мягких” условиях. Диссертация на звание к.х.н. М. 2011 г.

19. J. M. Córdoba, M. A. Avilés, M. J. Sayagués M. D. Alcalá F. J. Gotor Synthesis of complex carbonitride powders Ti_yMT_{1–y}C_xN_{1–x} (MT: Zr, V, Ta, Hf) via a mechanically induced self-sustaining reaction. / *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 349–355

20. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического процесса. Черноголовка: Территория, 2003.

21. Varma A., Jean-Pascal Lebrat. Combustion Synthesis of Advanced Materials // *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 2179–2194.

22. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings. *International Materials Reviews*, 2017, vol. 62, No. 4, p. 203-239

23. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12, № 3–4. P. 44–50.

24. Concise Encyclopedia of Combustion Synthesis: History, Theory, Technology, and Products, Eds. I. Borovinskaya, A. Gromov, Yu. Maksimov, A. Rogachev, E. Levashov, A. Mukasyan, Elsevier, 2017, <https://www.dropbox.com/home/Updated%20files%20-%20Concise%20Encyclopedia%20of%20Combustion%20Synthesis%20%281%29>

25. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады Академии

наук СССР. 1972

26. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 39. P. 90–102.

27. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. CRC Press, 2014. 424 p.

28. Merzhanov A.G. Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizons of Cognition // *Combust. Sci. Technol.* 1994. Vol. 98, № 4–6. P. 307–336.

29. Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // *Mater. Sci. Reports.* 1989. Vol. 3, № 6. P. 279–365.

30. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор. Доклады академии наук, 1987, т. 297, № 6, с. 1425–1428

31. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии. // *Кристаллография.* 1995. т.40. №1. С.: 14–17

32. Харатян С.Л. // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка. Территория, 2001. С. 157

33. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Епишко Ю.К., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез катодов-мишеней в системе Ti-Ta-C-Sa₃(PO₄)₂ для ионно-плазменного напыления многофункциональных биосовместимых наноструктурных покрытий. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2007, №1, с. 14–28.

34. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A., Patsera E.I., Sachkova N.V. Characteristic Properties of Combustion and Structure Formation in the Ti–Ta–C System // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2008. Vol. 49. No. 5. P. 404–413

35. Левашов Е.А., Сенатулин Б.Р., Leyland A., Matthews A. Известия вузов. Цветная металлургия. 2006, №1. с. 66. 28.

36. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., et al. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceram. Int.* Elsevier, 2015. Vol. 41, № 7. P. 8885–8893.

37. Pearson. Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, 1958

38. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров В.М. Карбид титана, М., Металлургия. 1989. С. 316.

39. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorptylo S.A. Conditions for Fabricating Single-Phase (Ta,Zr)C Carbide by SHS from Mechanically Activated Reaction Mixtures // *Ceram. Int.* Elsevier, 2016.

ГЛАВА 12

СВС АЛЮМИНОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Луц, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан

Самарский государственный технический университет
egundor@yandex.ru

DOI: 10.31857/S9785907036383000012

Введение

Алюминий (Al) по распространенности в природе занимает третье место среди элементов и первое место среди металлов, что уже вызывает особый интерес к нему [1]. Это металл серебристого цвета без полиморфных превращений, с кристаллической решеткой ГЦК, плотностью 2700 кг/м^3 , температурой плавления 660°C и температурой кипения 2270°C . Когда по своей стоимости алюминий стал доступен для промышленного использования, он получил широкое распространение благодаря целому набору отличительных свойств: низкой плотности, высокой электро- и теплопроводности, пластичности, свариваемости, коррозионной стойкости за счет образования на поверхности плотной оксидной пленки Al_2O_3 . Однако чистый алюминий имеет низкую прочность и твердость, поэтому для их увеличения и применения в качестве конструкционного материала его легируют различными элементами, то есть применяют в виде алюминиевых сплавов с пределом прочности на растяжение $\sigma_{\text{в}} = 130\text{-}700 \text{ МПа}$, твердостью $30\text{-}150 \text{ НВ}$ при плотности не более 2850 кг/м^3 [2, 3]. Основными легирующими элементами являются Si, Cu, Mg, Mn, Zn, Fe, Li, Ni, Ti. Кремний образует с алюминием эвтектику Al-11,7\%Si с температурой плавления 577°C , составляющую основу литейных алюминиевых сплавов (силуминов). Остальные легирующие элементы образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и вторичные интерметаллические фазы (CuAl_2 , CuMgAl_2 , MgZn_2 , Al_3Ti , Al_3Zr , Al_6Mn и другие) с повышенными значениями твердости и температур плавления. Это приводит к твердорастворному упрочнению и упрочнение за счет дисперсионного твердения, когда при понижении температуры уменьшается растворимость одного из компонентов и из пересыщенного и потому неравновесного твердого раствора выделяется когерентно большое количество очень мелких (дисперсных) частиц вторичной фазы, которые эффективно препятствуют скольжению дислокаций и, следовательно, повышают прочность сплава. Упрочнение за счет дисперсионного твердения реализуется при соответствующей термической обработке алюминиевых сплавов, состоящей из закалки на пересыщенный твердый раствор с последующим искусственным или естественным старением. Но по механизму дисперсионного твердения нельзя получить большое объемное содержание вторичных фаз в сплаве из-за ограниченной переменной растворимости, а, значит, существенно увеличить твердость и прочность сплава. Кроме того, при повышении температуры до $(0,6\text{-}0,7) T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления сплава, когерентные

выделения вторичной интерметаллической фазы начинают растворяться и коагулировать, что приводит к разупрочнению дисперсионно-твердеющих сплавов, уменьшая их жаропрочность [4, 5].

В связи с изложенными ограничениями алюминиевых сплавов были разработаны и промышленно освоены алюмокерамические композиты (АКК), в которых алюминий или его сплав упрочняется (армируется) высокотвердыми тугоплавкими керамическими соединениями: оксидами, карбидами и другими [6, 7]. Керамическая фаза вводится или образуется в АКК искусственно, ее объемное содержание может быть значительным, тугоплавкие частицы не растворяются в алюминии при повышении температуры, что приводит к значительному повышению твердости и прочности вплоть до $0,8 T_{пл}$. Повышенные прочность, жаропрочность и износостойкость АКК привели к их использованию в автомобилестроении для изготовления поршней дизельных двигателей (Toyota), цилиндрических вкладышей (Honda Prelude), ведущего вала (General Motors), дисков заднего тормоза (Plymouth Prowler, Lotus Elise, and Volkswagen Lupo) и многих других изделий [8, 9], а также в авиастроении - для изготовления крышек люков, конструктивных элементов фюзеляжа, механических и гидравлических систем и т.д. [10]. Алюмокерамические композиты можно разбить на два вида: каркасные и матричные. Каркасные АКК состоят из двух взаимопроникающих непрерывных каркасов – алюминиевого и керамического, а матричные – из непрерывной алюминиевой матрицы и прерывистой, распределенной в матрице керамической фазы в виде дисперсных частиц, волокон или слоев [11-13]. Жесткий керамический каркас при большом объемном содержании керамической фазы обеспечивает такие преимущества, как лучшая износостойкость, а также возможность сохранять несущую способность при температурах, близких к температуре плавления алюминия. Но наиболее распространены дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), армированные керамическими частицами, которые обладают изотропными свойствами и изготавливаются по более простым и дешевым технологиям по сравнению с каркасными АКК, а также волокнистыми и слоистыми АМКМ. Пионерами промышленного освоения АМКМ, армированных дисперсными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC, являются известные зарубежные фирмы DURALCAN, ALCAN и ALCOA. Одним из основных и развитых процессов производства является жидкофазный метод механического перемешивания крыльчаткой Duralcan [14]. В процессе Duralcan могут быть использованы обычные алюминиевые сплавы и керамические частицы размером 10-20 мкм, а доля упрочнителя доведена до 25 % объемных (при большем содержании расплав теряет текучесть). Композиты Duralcan выпускаются серийными партиями в виде отливок и слитков. Наряду с наиболее распространенными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC в качестве дисперсной армирующей фазы в АМКМ могут использоваться и другие керамические частицы: TiC, B_4C , TiB_2 , Si_3N_4 , AlN, TiN, а также смеси различных частиц, позволяющие использовать достоинства частиц различного вида, например, сочетать в композите высокую твердость и износостойкость с низким коэффициентом трения [15].

В последнее время особое внимание уделяется разработке АКК с наноразмерной армирующей фазой, так как применение керамических частиц сравнительно крупного микронного размера (до 50 мкм) для армирования алюминиевых сплавов наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость [16]. Преодолеть эти недостатки можно при уменьшении размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм или 100 нм). При таком уменьшении размера начинают работать другие механизмы упрочнения, чем при армировании микроразмерными частицами, и значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы и, как следствие, сохранении высокой пластичности [16-18]. Например, армирование алюминиевого сплава 7075 наночастицами SiC (50 нм) в количестве 1% объемных приводит к такому же увеличению износостойкости и уменьшению скорости высокотемпературной ползучести, как и армирование микроразмерными частицами SiC (13 мкм) в количестве 10% объемных [19].

Для изготовления алуминокерамических композитов применимы как методы порошковой металлургии с исходным матричным алюминием в виде порошка, так и методы литья с исходным матричным алюминием в виде расплава [20]. Все эти методы можно разделить на *ex-situ*, когда армирующие частицы изготавливаются заранее, отдельно, вне матрицы, и потом вводятся в матрицу при изготовлении композита (экзогенное армирование), и *in-situ*, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матрице во время изготовления композита (эндогенное армирование). В случае *ex-situ* методов поверхность порошков обычно загрязнена оксидами, влагой, адсорбированными газами, что ухудшает смачиваемость порошков матрицей и адгезию между частицами и матрицей. В случае же методов *in-situ* синтезированные в матрице армирующие частицы имеют чистые незагрязненные поверхности, что важно для обеспечения прочной адгезии с матрицей, они термодинамически стабильны и не вступают в химические реакции с матрицей, они могут иметь меньшие размеры и более равномерное распределение в матрице [21, 22]. Из-за перечисленных достоинств методы *in-situ* интенсивно развиваются и в настоящее время разработаны такие виды методов *in-situ* как механическое легирование, реакционное горячее прессование, экзотермическое диспергирование, прямое окисление расплава, синтез с помощью флюса, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [20, 22].

При всех перечисленных достоинствах алуминокерамических композитов их главными недостатками являются высокая стоимость армирующих керамических материалов и технологии производства АКК, особенно в случае наноразмерной армирующей фазы [20]. В связи с этим несомненный интерес для организации промышленного производства АКК представляет применение метода СВС, отличительными особенностями которого являются простота исполнения и высокая эффективность при низких энергозатратах [16, 23-30]. Как известно, процесс СВС проводится в форме горения порошковых реагентов с образованием тугоплавких неорганических соедине-

ний, главным образом, керамических, и материалов на их основе [31, 32]. При знакомстве с процессом СВС часто возникает ошибочное мнение о большой простоте этого процесса - достаточно взять нужную смесь порошков, сжечь ее и получится нужный материал. Например, чтобы получить алюминио-керамический композит Al-TiB_2 , достаточно сжечь смесь порошков и реализовать следующую реакцию СВС: $\text{Ti}+2\text{B}+x\text{Al} \rightarrow \text{TiB}_2+x\text{Al}$, что и было сделано в работе [33]. Исследование этого процесса показало, что послойное горение прессованного образца смеси порошков при сравнительно малом объемном содержании порошка алюминия, приводит к образованию пористого АКК с увеличением объема образца +25 % при $x=0$ и только при $x=60$ об. % изменение объема становится равным нулю. При дальнейшем увеличении x образец занимает меньший объем, чем до сгорания, но в образце присутствуют поры и трещины, то есть плотность композита и здесь далека от теоретической. При $x=70$ об. % горение становится нестационарным пульсирующим, а при большем x порошковая смесь перестает гореть. Приведенные результаты при сравнительно небольшом содержании алюминия объясняются интенсивным газовыделением при горении и отрицательным объемным эффектом реакции СВС $\text{Ti}+2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$, так как молярный объем продукта TiB_2 на 23% меньше молярного объема реагентов $\text{Ti}+2\text{B}$ [31]. При большом содержании холодного алюминия тепла реакции $\text{Ti}+2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ уже не хватает для проведения ее в режиме горения смеси $\text{Ti}+2\text{B}+x\text{Al}$. Таким образом, простое сжигание смеси порошков $\text{Ti}+2\text{B}+x\text{Al}$ не приводит к образованию плотного, беспористого композита TiB_2+xAl с хорошими свойствами. Аналогичные результаты получены и для АКК с другими армирующими керамическими фазами. Детальные исследования, результаты которых излагаются ниже, показали, что для изготовления АКК хорошего качества при большом объемном содержании керамической фазы, то есть каркасного типа, необходимо процесс горения порошковых смесей дополнять силовым компактированием, то есть получать компактированные АКК, а при небольшом объемном содержании керамической фазы процесс СВС этой фазы осуществлять в горячем расплаве алюминия, то есть получать литые АМКМ. (Отметим, что главный недостаток метода СВС - значительная пористость синтезируемых композитов - был выявлен еще в 1975 году в первой работе по СВС-композитам, не содержащим алюминий, [34], где для уменьшения пористости было предложено сочетать СВС с высоким давлением газовой среды, или с силовым компактированием, или с действием центробежных сил в центрифуге.)

В настоящей статье представлен обзор результатов, полученных при исследовании возможности применения процесса СВС для получения алюминио-керамических композитов, как компактированных каркасных с большим объемным содержанием армирующей керамической фазы, так и литых матричных с относительно небольшим содержанием керамической фазы (не более 20 об. %).

СВС компактированных каркасных алюминио-керамических композитов

В начале 90-х годов прошлого столетия процесс СВС был применен для получения АКК с содержанием керамической фазы 30 об.% TiC , TiB_2 и $\text{TiC}+\text{TiB}_2$ при сжигании смесей элементных порошков Ti , C , B и Al с по-

следующим компактированием горячего продукта горения высоким давлением [35]. Горение проходило в пульсирующем режиме с образованием типичной слоистой структуры продуктов реакции, что объясняется большим разбавлением смеси реагентов инертным алюминием (70 об. %). Очень мелкие керамические частицы размером от нескольких нанометров до 1-2 мкм наблюдались в алюминиевой матрице. Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные композиты Al-TiB₂ и Al-(TiB₂+TiC) наряду с основными целевыми фазами Al, TiB₂ и TiC содержат также интерметаллическую фазу Al₃Ti, свидетельствующую о неполном превращении Ti в керамические фазы TiC и TiB₂. В композите Al-TiC обнаружено некоторое количество фазы Al₄C₃. Механические свойства композитов (предел текучести, микротвердость) при комнатной и повышенных температурах оказались сопоставимыми с лучшими быстрозакристаллизованными алюминиевыми сплавами.

После этого были проведены исследования, посвященные механизму формирования композита Al-TiC при горении элементных порошковых смесей Al-Ti-C при различном содержании порошка алюминия от 0 до 70 об. % без приложения давления [36, 37]. Согласно результатам этих исследований, реакция горения начинается с плавления частиц Al, растворения и диффузии Ti в расплаве Al с экзотермическим образованием интерметаллида Al₃Ti, приводящим к повышению температуры. При этом происходит плавление Ti и Al₃Ti, образование расплава Al-Ti, в котором растворяется и диффундирует углерод C. Формируется насыщенный раствор Al-Ti-C, углерод реагирует с большим тепловыделением с Ti и Al₃Ti, образуя более термодинамически стабильный TiC, который осаждается из насыщенного раствора. Такой механизм реакции растворения-осаждения показал, что алюминий участвует в процессе СВС алюминио-керамического композита не как инертный разбавитель, а как активный химический реагент. Так как стадии нагрева и охлаждения в процессе СВС являются быстропотекающими, то реакция образования TiC может не успеть завершиться, особенно при большом содержании Al, когда температура горения не высокая, или при больших размерах исходных порошков, поэтому в продуктах горения остается некоторое количество Al₃Ti и даже обнаруживается Al₄C₃. Алюминий играет также важную роль в определении размера и морфологии частиц TiC, с увеличением содержания Al существенно уменьшается как температура горения, так и размер частиц TiC.

Эти выводы были подтверждены и в эксперименте с изготовлением композита Al-TiC из смесей порошков Al-Ti-C с различным содержанием порошка Al методом СВС в режиме теплового взрыва, а не послойного горения, с последующим быстрым компактированием через 5 секунд после окончания горения [38]. TiC был единственным продуктом реакции СВС, если содержание Al в смеси порошков не превышало 60 об. %, если же превышало, то появлялся также Al₃Ti. Увеличение содержания Al приводило к уменьшению температуры горения и размера частиц TiC. При уменьшении содержания Al от 60 до 30 об. % прочность на растяжение и упругость АКК увеличивались до значений $\sigma_b = 687$ МПа и $E = 142$ ГПа, а пластичность уменьшалась ($\delta = 2,1$ %). Подобные результаты были получены в ана-

логичном эксперименте с получением композита Al-TiC из смесей элементарных порошков Al-Ti-C методом СВС в режиме теплового взрыва с последующим быстрым прессованием (рис. 1) [39]. Было установлено, что плотный АКК получается при содержании армирующей фазы TiC 50-70 об. % с относительно равномерным распределением частиц TiC размером 1-5 мкм. Прочностные свойства и твердость АКК возрастали, а пластичность уменьшалась при увеличении содержания TiC и достигла при 70 % об. TiC следующих значений: $\sigma_b = 744$ МПа, $\sigma_{0.2} = 576$ МПа, $HV = 253$, $\delta = 3\%$, износостойкость возросла в 4 раза по сравнению с матричным сплавом.

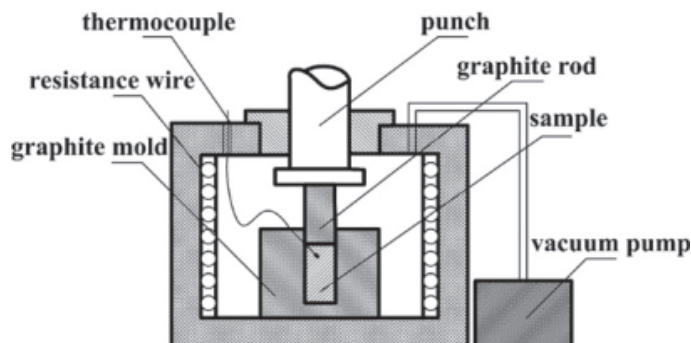


Рис. 1. Схема установки для получения алюмокирпичных композитов методом СВС с последующим горячим прессованием [39].

Представленные выше АКК получены при добавлении порошка алюминия в исходную смесь порошковых реагентов (СВС-шихту) Ti+C. Затем был выполнен ряд работ, в которых алюминий не добавлялся в СВС-шихту, а она использовалась для получения керамического каркаса, сопутствующего расплавлению прилегающего алюминия и пропитки им синтезированного каркаса [29, 30]. Такая постановка эксперимента связана с тем, что основным традиционным способом получения каркасных АКК является пропитка под давлением пористого керамического каркаса расплавом алюминия [6, 7]. При этом используется двухстадийная технология: сначала путем неполного спекания получают пористый каркас из керамики, а затем осуществляют пропитку каркаса расплавом алюминия или его сплавов. Пористый каркас получается при высокотемпературном спекании массива порошков или слоя порошка, нанесенного на поверхность пористой полимерной матрицы (метод дублирования полимерной матрицы). В последнем случае каркас представляет собой проницаемую пенокерамику. Оксид алюминия Al_2O_3 , карбид кремния SiC , нитрид кремния Si_3N_4 , карбид титана TiC и другие тугоплавкие соединения используются в качестве материала керамических каркасов [11-13]. Пористые керамические каркасы, причем хорошего качества, могут быть изготовлены также методом СВС, что проиллюстрируем далее тремя примерами. Еще в 80-х годах в ИСМАН было показано, что при термовакуумной обработке и сжигании шихтовых заготовок в термовакуумной камере можно получить пористые каркасы из различных тугоплавких

соединений, в том числе TiC, с пористостью порядка 50 % и прочностью в 1,5-3 раза, чем у аналогичных спеченных материалов той же пористости [31]. Объяснялось это тем, что очень высокие температуры СВС и самоочистка от примесей приводят к образованию сильных связей между частицами продуктов горения, к их сварке с формированием пористого каркаса. Пропитка пористого каркаса TiC расплавом жаропрочного никелевого сплава ЖС6У позволила получить образцы металлокерамического каркасного композита, предел текучести которого при 1100 °C превысил в 2,5 раза аналогичный показатель сплава ЖС6У. Приведем еще два более современных примера. При изготовлении каркасного композита TiC-Ni₃Al сначала синтезировали каркас TiC методом СВС, а затем по обычной технологии провели инфильтрацию каркаса расплавом Ni₃Al без приложения давления [40]. Пористый каркас с однородной структурой и взаимосвязанной пористостью из интерметаллидных соединений системы Al-Cr был синтезирован методом СВС с нагревом в микроволновой печи, а затем пропитывался расплавами алюминия и меди по технологии литья под давлением [41]. В приведенных примерах СВС пористых керамических каркасов выполнялся на простом оборудовании, за короткое время и с низким энергопотреблением, но это были примеры использования СВС только на первой стадии двухстадийной технологии получения каркасных металлокерамических композитов. Двухстадийная технология требует больших энергозатрат и дорогостоящего оборудования не только для получения каркаса, но и для расплавления алюминия и процесса пропитки. В этой связи для получения каркасных композитов заслуживает внимания исследование возможности применения одностадийной технологии СВС-прессования, в которой процесс СВС материала совмещается с силовым компактированием горячих продуктов синтеза [31, 32]. В отличие от двухстадийной технологии, при СВС-прессовании не требуется больших затрат электроэнергии на получение керамического пористого каркаса и расплавление металла, которым пропитывается этот каркас. Кроме того, СВС-каркас может иметь повышенную прочность по сравнению с аналогичным спеченным каркасом. Технология СВС-прессования была впервые успешно применена в ИСМАН для получения синтетических твердых инструментальных материалов (СТИМ) в основном на основе карбида титана и/или диборида титана, и металлической связки, как однородных, так и функционально-градиентных, когда в последнем случае пористый СВС-каркас из карбида титана пропитывался расплавом никеля [31, 32, 42].

Изложим полученные в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) результаты исследования возможности применения технологии СВС-прессования в качестве одностадийного метода получения алюмокерамических композитов при пропитке под давлением пористого СВС-каркаса из карбида титана TiC расплавом алюминия [29]. Схема эксперимента показана на рис. 2.

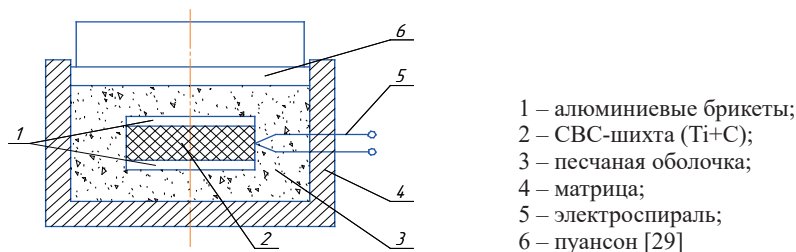


Рис. 2. Схема СВС-прессования каркасных алюмокерамических композитов.

При СВС-прессовании исходная шихтовая заготовка представляла собой брикет диаметром 54 мм, спрессованный из экзотермической смеси порошковых компонентов стехиометрического состава Ti+C массой 70 г до относительной плотности 0,6. Алюминиевые брикеты массой 23 г диаметром 54 мм также получали односторонним прессованием алюминиевого порошка до относительной плотности 0,75. Пропитку под давлением пористых СВС-каркасов расплавом алюминия осуществляли на гидравлическом прессе модели Д-1932 в цилиндрической пресс-форме-реакторе диаметром 125 мм. Шихтовую заготовку между двумя алюминиевыми брикетами помещали в песчаную засыпку в матрице. Для исключения фильтрации расплава алюминия в песчаную оболочку между алюминиевыми брикетами и оболочкой размещали слой плотной углеткани. В шихтовой заготовке электроспиралью инициировали процесс СВС, протекающий в режиме послойного горения. В результате СВС образовывался пористый каркас из тугоплавких продуктов горения. За счет тепла СВС алюминиевые брикеты расплавились. После сгорания всего объема шихтовой заготовки через 20 секунд прикладывалось давление прессования 23, 35 или 46 МПа и расплав алюминия пропитывал пористый СВС-каркас. После охлаждения пресс-формы образец синтезированного АКК извлекался, и проводилось исследование его фазового состава, структуры и твердости. Указанным массам двух алюминиевых брикетов и брикета СВС-шихты соответствовал расчетный состав образца композита 40 мас. % Al-60 мас. % TiC.

При взаимодействии расплава алюминия с горячим каркасом из карбида титана возможно образование побочных интерметаллидных фаз, в первую очередь, Al_3Ti . Результаты рентгенофазового анализа показали, что в рассматриваемом случае независимо от давления пропитки интерметаллиды не образовывались и синтезировался двухфазный композит состава TiC-Al (рис. 3) [29].

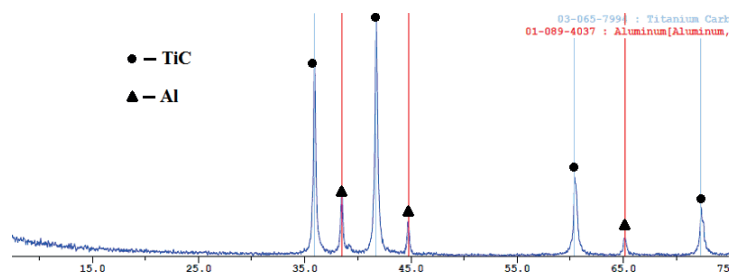


Рис. 3. Типичная дифрактограмма СВС-прессованного композита.

Для оценки степени гомогенности было исследовано распределение содержания алюминия по объему СВС-прессованных каркасных композитов. Содержание алюминия определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) локальных объемов, расположенных вдоль оси образца (ось y) и вдоль радиуса в срединной плоскости (ось x). Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка 4, а видно, что массовое содержание алюминия c_{Al} по высоте образца распределено неоднородно. Характер распределения $c_{Al}(y)$ зависит от давления пропитки.

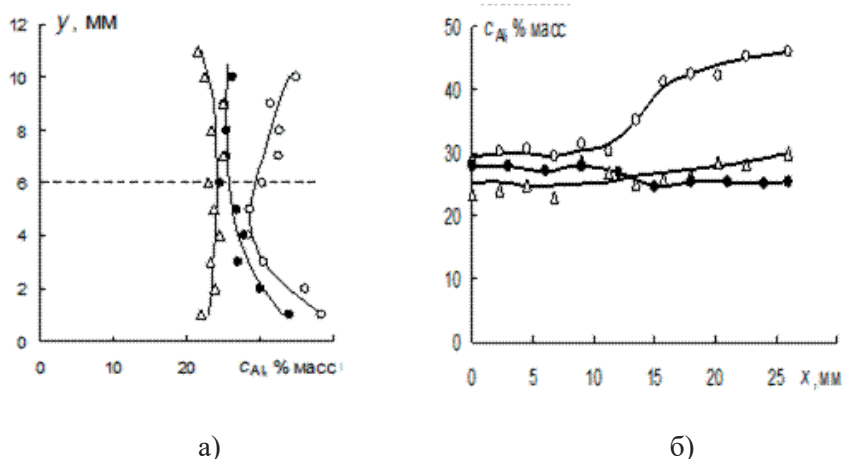


Рис. 4. Распределение содержания алюминия по высоте (а) и радиусу (б) образца: \circ – $q = 26$ МПа; \bullet – $q = 35$ МПа; Δ – $q = 43$ МПа.

При малом давлении пропитки $q = 26$ МПа содержание алюминия в центральных зонах образца ($y = 6$ мм) меньше, чем в приповерхностных объемах. При увеличении давления пропитки до $q = 35$ и 43 МПа неоднородность распределения алюминия по высоте образца уменьшается. При давлении пропитки $q = 35$ МПа в верхней половине образца при $y > 6$ мм синтезируется практически однородный по составу материал с постоянной концентрацией алюминия. В нижней половине образца при $y < 6$ мм по мере удаления от срединной плоскости к поверхности происходит увеличение содержания алюминия. При давлении пропитки $q = 43$ МПа наблюдается практически однородное распределение содержания алюминия по высоте образца. В целом увеличение давления пропитки приводит к уменьшению содержания алюминия в композите. Отметим, что в исследованной области экспериментальные значения массовой концентрации алюминия заметно меньше расчетного значения $c_{Al}^T = 40$ %, соответствующего полному заполнению пор неуплотненного СВС-каркаса [29]. Данные о распределении алюминия по радиусу образца (ось x) в его срединной плоскости (рис. 4, б) свидетельствуют о том, что при давлении пропитки $q = 26$ в центральной зоне образца при $x < 12$ мм формируется зона с постоянной концентрацией алюминия. При удалении от центральной зоны содержание алюминия монотонно увеличивается и выходит на стационарный уровень. Следует отметить, что с учетом погрешности метода РСМА содержание алюминия в пе-

риферийной зоне при $q = 26$ МПа примерно соответствует расчетной концентрации, равной $c_{Al}^T = 40\%$. В отличие от пропитки при низком давлении, при пропитке более высокими давлениями $q = 35$ и 43 МПа наблюдается практически однородное распределение содержания алюминия по радиусу образца. В центральной зоне образца концентрация алюминия мало зависит от давления пропитки: различие c_{Al} не превышает 5% .

Общим для результатов представленных экспериментов является то, что фактическое содержание алюминия в композите оказалось меньше расчетного 40 мас. \% [29]. Уменьшение содержания алюминия в образцах может происходить вследствие: 1) уплотнения пористого каркаса и уменьшения объема пор под действием давления пропитки; 2) выдавливания расплава алюминия из пористого каркаса при его уплотнении. Уплотнение проявляется в уменьшении размеров СВС-прессованных образцов. Радиальные размеры образцов практически не изменяются и степень уплотнения можно оценить по изменению высоты образца δ_h :

$$\delta_h = \frac{h_k - h}{h_k} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где h_k – начальная высота неуплотненного СВС-каркаса; h – высота СВС-прессованного образца. При условии полного заполнения порового пространства массовую концентрацию алюминия в зоне высотой h можно рассчитать по формуле:

$$c_{Al} = c_{Al}^T \frac{h}{h_k}, \quad (2)$$

В этих исследованиях теоретическая концентрация алюминия в неуплотненном СВС-каркасе составляет $c_{Al}^T = 40\%$, начальная высота – $h_k = 14$ мм.

Результаты расчета содержания алюминия в центральной и периферийной зонах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние давления пропитки на высоту образца и содержание алюминия.

Давление пропитки q , МПа	Центральная зона				Периферийная зона			
	h , мм	δ_h , %	c_{Al} , %	c_{Al}^T , %	h , мм	δ_h , %	c_{Al} , %	c_{Al}^T , %
26	12,5	10,7	35,7	32,4	14,0	0	40,0	42,2
35	10,2	27,0	29,1	27,4	11,0	21,4	31,4	25,4
43	9,0	35,7	25,7	23,3	10,2	27	29,1	27,4

Здесь же представлены осредненные экспериментальные значения содержания алюминия c_{Al} . Осреднение в центральной зоне проводили по экспериментальным точкам распределения алюминия по всей высоте образца. В периферийной зоне усредняли значения c_{Al} при $x \geq 15$ мм. Высоту образца h в периферийной зоне измеряли в её средней части при $x = 22 \pm 1$ мм. Согласно данным табл. 1, в результате действия давления пропитки происходит уменьшение высоты образца и уплотнение пористого каркаса. Естественно, что увеличение давления пропитки приводит к увеличению плотности каркаса и уменьшению пропитываемого объема. Причем центральная зона уплотняется в большей степени, чем периферийная зона. Разная уплотняе-

мость обусловлена различной температурой этих зон. При контакте с холодной песчаной оболочкой происходит непрерывное охлаждение образца и в радиальном направлении формируется неоднородное температурное поле – температура в центральной зоне выше, чем в периферийной зоне [43]. Это относится и к распределению температуры по высоте образца – температура центральных объемов будет больше, чем приповерхностных объемов. Под действием давления пропитки более горячие внутренние объемы уплотняются сильнее, чем наружные объемы. Малого давления пропитки $q = 26$ МПа недостаточно для однородного уплотнения горячих внутренних и более холодных периферийных объемов каркаса. Соответственно степень уплотнения рассматриваемых объемов будет различная и формируется макронеоднородный по составу композит – содержание алюминия во внутренних плотных объемах меньше, чем в периферийных рыхлых объемах (рис. 4). Осадка центральной зоны незначительна и составляет $\delta_h = 10,7$ %. Уплотнение более холодной периферийной зоны не происходит ($\delta_h = 0$) и с учетом погрешности РСМА содержание алюминия в этой зоне соответствует теоретически возможной концентрации $c_{Al}^T = 40\%$. Увеличение давления пропитки приводит к заметному уплотнению всего объема СВС-каркаса и уменьшению содержания алюминия в композите. При этом с увеличением давления в большей степени уплотняется горячая центральная зона. Вместе с тем, за счет изменения структуры каркаса при его уплотнении и выдавливании расплава алюминия из горячей центральной зоны в периферийные объемы, происходит выравнивание состава по высоте и радиусу образца (рис. 4). Наиболее наглядно это происходит в радиальном направлении. Здесь различие средней концентрации алюминия c_{Al} в центральной и периферийной зонах не превышает 5 %. При давлении пропитки $q = 35$ МПа в верхней половине образца ($y > 6$ мм) формируется однородный по составу материал. Но в нижней половине образца ($y < 6$ мм) градиент состава по высоте сохраняется: концентрация алюминия увеличивается по мере приближения к нижней опорной поверхности (рис. 4а). Здесь начинает проявляться неоднородность распределения осевого давления по высоте песчаной оболочки, в которой находится пропитываемый образец. Известно, что при одностороннем прессовании из-за внешнего трения величина осевого давления уменьшается в направлении от пуансона к дну матрицы. Соответственно давление пропитки на нижней опорной поверхности будет меньше, чем на верхней поверхности образца. В результате выдавливание расплава алюминия из нижних объемов происходит в меньшей степени по сравнению с вышележащими объемами, и в нижних объемах сохраняется более высокая концентрация алюминия. Этот эффект в меньшей степени наблюдается и при давлении пропитки $q = 26$ МПа. При давлении пропитки $q = 43$ МПа за счет уменьшения высоты каркаса различие давлений нивелируется и распределение содержания алюминия близко к однородному (рис. 4, а).

Возникает вопрос, пропитка синтезированного керамического каркаса TiC расплавом алюминия происходит самопроизвольно, под действием внутреннего капиллярного давления и определяется смачиваемостью твердого каркаса металлическим расплавом, или под действием внешнего приложенного давления? Но жидкий алюминий практически не смачивает карбид

титана [44]. Поэтому маловероятно, что может быть реализована самопроизвольная пропитка карбидтитанового каркаса расплавом алюминия. Был проведен эксперимент, в котором давление пропитки $q = 0,01$ МПа создавалось только весом пуансона от пресс-формы-реактора. Результаты эксперимента показали, что глубина пропитки составила меньше 1 мм. Поэтому роль самопроизвольной пропитки пренебрежимо мала и закономерности пропитки при СВС-прессовании определяются инфильтрацией алюминия в пористый каркас под действием внешнего приложенного давления.

Алюмокерамические композиты широко используются в качестве конструкционных материалов, и практический интерес представляет уровень их механических свойств. Дискообразная форма СВС-прессованных образцов не позволяет провести испытания на растяжение. Поэтому определяли твердость по Бринеллю НВ в двух характерных зонах диаметального сечения образца – центральной и периферийной. Экспериментальные данные по средней твердости материала центральной и периферийной зон в зависимости от давления пропитки представлены на рис. 5.

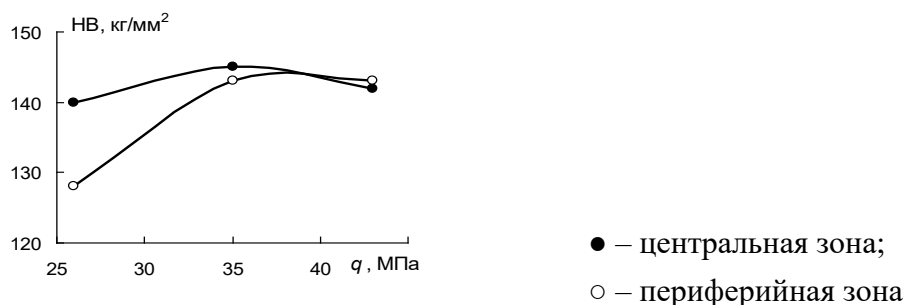


Рис. 5. Зависимости твердости НВ композита TiC-Al от давления пропитки.

В центральной зоне твердость мало зависит от давления пропитки и составляет $HV = 140 \div 145$ кг/мм². Твердость периферийной зоны увеличивается с увеличением давления пропитки от $HV = 128$ кг/мм² при $q = 26$ МПа до $HV = 143 \div 145$ кг/мм² при $q = 35$ и 43 МПа. В целом СВС-прессованный каркасный алюминокомпозит по уровню твердости соответствует промышленным алюминиевым сплавам высокой прочности Al-Zn-Mg-Cu, в частности, сплаву В95 [45]. Упрочнение алюминиевых сплавов осуществляется путем термической обработки. Однако упрочняющие интерметаллические фазы имеют низкую термостабильность, сплавы имеют невысокую жаропрочность и используются до температур $100 \div 120$ °С [45]. Упрочнение за счет каркаса из тугоплавкого карбида титана должно обеспечить более высокую жаропрочность СВС-прессованных алюмокерамических композитов по сравнению с промышленными сплавами.

Перейдем к изложению результатов продолжения исследования применения метода СВС-прессования для получения алюмокерамических каркасных композитов с другим каркасом - из МАХ-фазы состава Ti_2AlC [30]. Следует отметить, что традиционная армирующая керамика из оксида алюминия Al_2O_3 или карбида кремния SiC имеет сравнительно низкую

прочность вследствие хрупкости. В современном материаловедении особое внимание привлекает новый вид тугоплавких соединений – МАХ-фазы [46]. Под МАХ-фазой понимается тройное соединение, отвечающее формуле $M_{n+1}AX_n$ с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х – углерод или азот. В МАХ-фазах сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы, они электро- и теплопроводны, сравнительно пластичны, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость обрабатываются резанием. Как керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью. Наиболее распространен СВ-синтез МАХ-фаз в химических системах Ti-C-Al (карбоалюминиды Ti_2AlC и Ti_3AlC_2) и Ti-C-Si (карбосилицид Ti_3SiC_2). Прочность МАХ-фаз выше, чем у оксида алюминия или карбида кремния. Так, прочность при изгибе спеченного оксида алюминия Al_2O_3 составляет $\sigma_{\text{и}} = 294$ МПа [47], карбида кремния – $\sigma_{\text{и}} = 126...176$ МПа [48]. У спеченной МАХ-фазы Ti_2AlC предел прочности при изгибе равен $\sigma_{\text{и}} = 275$ МПа [49], у горячепрессованной – $\sigma_{\text{и}} = 384$ МПа [50].

Основная проблема при получении МАХ-фаз методом СВС заключается в присутствии в конечных продуктах синтеза примесных фаз, которые негативно влияют на свойства материала. Главными причинами фазовой неоднородности при синтезе МАХ-фаз являются многостадийность процессов высокотемпературного гетерогенного взаимодействия компонентов порошковой смеси [32]. Задача синтеза МАХ-фаз усложняется при получении высокопористых СВС-материалов, когда в исходную шихту вводят газифицирующие добавки. В работе [51] выполнено экспериментальное исследование влияния газифицирующих добавок на закономерности фазообразования в системе $3Ti+2Al+2C$. Рассмотрены органические (канифоль, карбамид, крахмал) и неорганические (сода пищевая, бура, гидрид титана) добавки. Установлено, что использование углеродсодержащих газифицирующих добавок подавляет процесс образования МАХ-фаз. Образование МАХ-фазы Ti_3AlC_2 происходит при использовании в качестве газифицирующих веществ буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или гидрида титана TiH_2 , которые не содержат углерод, причем добавка буры уменьшает, а добавка гидрида титана увеличивает относительное содержание фазы Ti_3AlC_2 . В частности, при добавке 10% гидрида титана продукты СВС системы $2Ti+C+25\% Al$ не содержат примесных фаз и состоят только из фазы Ti_2AlC , поэтому в работе [30] каркасные композиты получали пропиткой алюминием продуктов синтеза системы $2Ti+C+22,5\% Al+10\% TiH_2$.

Исследование возможности синтеза композита Ti_3AlC_2 -Al методом СВС-прессования проводили аналогично описанному выше синтезу композита TiC-Al (рис. 2). Из порошковых смесей односторонним прессованием в цилиндрической матрице получали шихтовые заготовки диаметром 54 мм. Масса шихты составляла 70 г; относительная плотность шихтовых заготовок – 0,63. Алюминиевые брикеты диаметром 54 мм также получали односторонним прессованием. Масса брикетов составляла 25 г; относительная плотность – 0,75. СВС-прессование осуществляли на гидравлическом прессе модели Д-1932 в цилиндрической пресс-форме-реакторе диаметром

125 мм с теплоизолирующей песчаной оболочкой. Давление прессования или пропитки составляло 22, 28 и 35 МПа. Время от полного сторания всего объема шихтовой заготовки до момента приложения давления или времени задержки прессования оставляло 10 с. Пропитку под давлением осуществляли в течение 20 с. Конечная пористость синтезированного каркаса Ti_3AlC_2 оказалась равной 50,5% и, по сравнению с пористостью шихтовой заготовки – 37%, существенно увеличилась. Для полной пропитки такого пористого каркаса масса алюминиевых брикетов должна быть не меньше $M_{Al} = 48$ г. В экспериментах принимали $M_{Al} = 50$ г, поэтому из порошка алюминия спрессовывали два брикета массой по 25 г. При полной пропитке СВС-каркаса массой $M_{СВС} = 70$ г теоретическое массовое содержание алюминия в композите с учетом его содержания в шихте составляла $c_{Al}^T = 54\%$.

При взаимодействии расплава алюминия с горячим СВС-каркасом из МАХ-фазы Ti_2AlC возможно образование новых фаз. Результаты РФА показали, что давление пропитки практически не оказывает влияние на фазовый состав СВС-прессованного композита. Осредненный фазовый состав центральной зоны алюминиокерамического каркасного СВС-композита приведен в табл. 2. Согласно результатам РФА, при пропитке алюминием горячего СВС-каркаса происходит образование новых фаз: МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , карбида титана TiC и алюминида титана Al_3Ti . Вместе с тем содержание базовой МАХ-фазы остается высоким, и керамическая компонента композита на 76% состоит из фазы Ti_2AlC . В табл. 2 для фазы Ti_2AlC указана температура распада.

Таблица 2. Фазовый состав СВС-прессованного композита.

Фаза	Ti_2AlC	Al	Ti_3AlC_2	TiC	Al_3Ti
Содержание, % (масс)	50	34	7	5	4
Температура плавления (распада) фазы, °C	~1500	660	~2100	~3000	1395

Распад фазы Ti_2AlC начинается при температуре 1500 °C, и она превращается в МАХ-фазу Ti_3AlC_2 по реакции [17]: $2Ti_2AlC = Ti_3AlC_2 + TiAl_{1-x} + x Al$ (газ). Вновь образующаяся фаза Ti_3AlC_2 является тугоплавкой с температурой плавления около 2100 °C [16]. Наиболее легкоплавкой фазой СВС-каркаса является интерметаллид Al_3Ti с температурой плавления 1395 °C. Однако содержание этой фазы мало и не превышает 4 %. Для оценки степени гомогенности было исследовано распределение содержания алюминия по объему СВС-прессованных каркасных композитов. Содержание алюминия определяли с помощью РСМА локальных объемов, расположенных вдоль радиуса в срединной плоскости и в вертикальных сечениях. Результаты исследования оказались аналогичными результатам, полученным при исследовании композита $TiC-Al$ [30]. Также аналогичными оказались результаты определения твердости по Бринеллю НВ дискообразного образца композита Ti_3AlC_2-Al в двух характерных зонах диаметального сечения образца – центральной и периферийной, если сравнить рис. 5 и рис. 6.

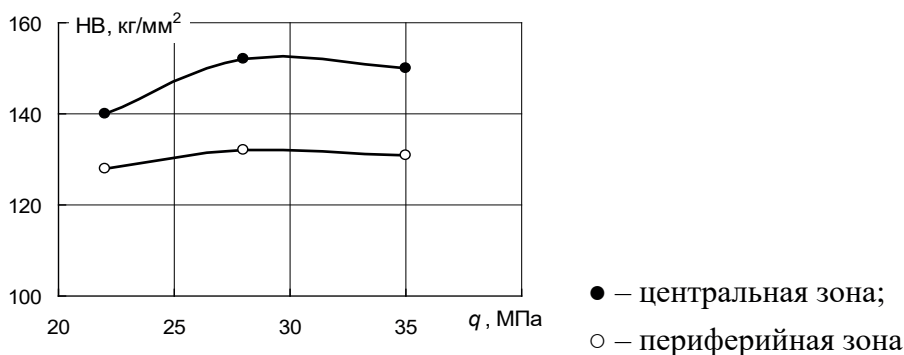


Рис. 6. Зависимости твердости НВ композита Ti_3AlC_2-Al от давления пропитки.

На основе представленных результатов для обоих композитов $TiC-Al$ и Ti_3AlC_2-Al можно сделать вывод, что метод СВС-прессования может быть использован для получения алуминокерамических каркасных композитов с высоким содержанием керамической фазы 50-70 мас. %.

СВС литых матричных алуминокерамических композитов

Как уже отмечалось, содержание армирующей керамической фазы в литых алуминоматричных композиционных материалах (АМКМ) является относительно невысоким, не превышает 20-30 мас. %, так как при большем содержании расплав АМКМ теряет текучесть. Однако жидкофазные методы изготовления алуминокерамических композитов, основанные на использовании расплава матричного алюминия, на сегодняшний день признаны гораздо более доступными и эффективными по сравнению с твердофазными методами, основанными на использовании порошкового алюминия, так как позволяют применять простейшее и недорогое оборудование литейного производства [7, 52]. Кроме того, сплавы, полученные в процессе расплавления матричного алюминия, обладают сильной межфазной связью, необходимой для придания высоких механических свойств конечным АМКМ [21]. Жидкофазное соединение компонентов композиционных сплавов может осуществляться как введением готовых армирующих частиц в матричный расплав (ex-situ), так и за счет проведения химической реакции синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (in-situ).

Самый распространенный жидкофазный ex-situ метод – механическое замешивание дисперсных частиц в расплав алюминия или его сплавов. Непрерывное перемешивание расплава мешалкой (импеллером) способствует разбиванию агломератов армирующих частиц, их более тесному контакту с матричным расплавом и более равномерному распределению в расплаве. Для ввода частиц иногда используется также струя инертного газа, чтобы предотвратить окисление расплава и частиц при высокой температуре расплава. Метод замешивания с помощью импеллера с начала 90-х годов стал первым и основным в промышленном производстве дисперсно-упрочненных АМКМ [14, 20]. Этот метод привлекателен простотой, гибкостью, возможностью производства больших объемов АМКМ на обычном литей-

ном оборудовании, он самый экономичный из всех способов производства АМКМ и позволяет изготавливать детали больших размеров и сложной формы [15]. Однако при использовании метода замешивания приходится сталкиваться с проблемами неравномерного распределения упрочнителя, плохой смачиваемости частиц расплавом, захвата газа и пористости отливок композита, химических реакций между упрочнителем и матрицей. Особенно острыми эти проблемы становятся в случае необходимости замешивания наноразмерной керамической армирующей фазы. Прямой ввод армирующих нанопорошков в насыпном виде путем их замешивания в расплав алюминия практически невозможен, так как нанопорошки не тонут в расплаве, не усваиваются расплавом, а остаются плавать на поверхности расплава в виде пористого конгломерата окисленных металлизированных наночастиц. При этом плотность наночастиц не играет роли, она может быть больше плотности расплава, но не приводит к усвоению наночастиц расплавом. Основная причина такого результата заключается в очень большой удельной поверхности наночастиц, отсутствии смачивания наночастиц расплавом алюминия, нахождении их в виде достаточно прочных агломератов, окислении при низких температурах [26, 54, 55]. В связи с этим для обеспечения ввода нанопорошков приходится использовать разнообразные нанопорошковые псевдолигатуры (смеси нанопорошков с порошками-носителями, чаще всего прессованные), а также применять специальные методы ввода нанопорошков: замешивание с использованием твердожидкого (полутвердого) состояния матричного сплава, воздействие на алюминиевый расплав ультразвуковым или другими физическим полями и т. д. [18, 20, 56-58].

В случае *in-situ* методов, при синтезе упрочняющих частиц непосредственно в расплаве, обеспечивается более плотный контакт и хорошая связь (адгезия) между фазами композиционного сплава, так как эти фазы не вносятся извне с поверхностями, обычно загрязненными оксидами и адсорбированными газами, и влагой, а образуются непосредственно в объеме расплава, не контактируют с атмосферой и не содержат влаги, имеют свежие чистые поверхности; синтезируемые армирующие частицы могут иметь меньшие размеры и более равномерное распределение в матрице [21, 22]. В настоящее время методы *in-situ* интенсивно развиваются и в них для проведения химических реакций образования армирующей фазы в расплаве матричного металла используются как газообразные, так, главным образом, и твердые реагенты. В жидкофазном методе изготовления композита Al-AlN применялся *in-situ* процесс синтеза AlN при продувке расплава алюминиевого сплава газообразным азотом и/или аммиаком [16, 59, 60]. Количество армирующей фазы AlN могло достигать 7-17 мас. %, а размер керамических частиц AlN зависел от времени продувки и составлял в среднем 1-3 мкм при 6 часах продувки и около 0,4 мкм при 8 часах. К недостаткам метода продувки газами относится длительное выдерживание расплава при высокой температуре, трудности контроля количества армирующей фазы, а также неравномерное распределение армирующих частиц в расплаве, обусловленное тем, что эти частицы образуются на границе расплава алюминия и пузырьков газа и движутся вверх вместе с пузырьками. Более

многочисленны жидкофазные *in-situ* методы с использованием твердых реагентов для синтеза армирующих частиц в расплаве алюминия. В качестве реагентов в расплав алюминия вводились порошки металлов Ni, Ti, Zr, Cr, Fe, Mo, W, которые постепенно подавались на поверхность расплава при перемешивании [61]. Зафиксировано образование частиц интерметаллических фаз Al_3Ni , Al_3Ti , Al_3Zr , Al_7Cr , Al_{12}Mo с достаточно равномерным распределением в матрице, размер которых уменьшался при уменьшении температуры расплава и времени перемешивания. В расплав замешивались порошки оксидов металлов MnO_2 , TiO_2 , MoO_3 , которые восстанавливались жидким алюминием по термитной реакции $3\text{MeO} + 2\text{Al} = \text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$ с последующим образованием алюминидов металлов и формированием АМКМ, армированных интерметаллическими частицами алюминидов металлов и керамическими частицами оксида алюминия Al_2O_3 [62-64]. Также в расплав замешивались соли с реакционно-активными элементами. При замешивании смеси солей $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{K}_2\text{TiF}_6$ в расплав алюминия при температуре 860 °С и выдержке в течение 10-15 минут синтезирован композит $\text{Al}-(\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2)$ со средним размером частиц TiB_2 1,1 мкм и ZrB_2 0,3 мкм [65]. Композит $\text{Al}(4,5\text{Cu})-(\text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti})$ получен *in-situ* при замешивании смеси солей $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ [66]. Композит Al-TiC синтезирован за счет реакции между графитом и расплавом Al-Ti , приведшей к образованию частиц TiC со средним размером 3 мкм [67]. Синтез керамических частиц TiC в расплаве алюминия также осуществлялся как при замешивании порошка чистого металлического титана в смеси с порошком углерода ($\text{Ti} + \text{C}$), так и с использованием порошков его солей: ($\text{TiO}_2 + \text{C}$; $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{C}$), причем в случае использования солей размер частиц TiC оказался намного меньше [68-71]. Основной недостаток *in-situ* методов заключается в неравномерном распределении синтезированных армирующих частиц в матрице, которые образуют скопления и агломераты по границам зерен матричного сплава [68-71].

Заметный вклад в решение перечисленных проблем изготовления литых алюминиматричных композитов, в первую очередь, наноструктурных, и организации их экономически оправданного промышленного производства может внести применение простого энергосберегающего процесса СВС армирующей керамической фазы. Как показано в работе [25], процесс СВС может быть применен для создания литых алюминиматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами, по трем направлениям: 1) синтез менее дорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (*ex-situ*); 2) ввод готовых керамических наночастиц в матричный расплав (*ex-situ*) с применением процесса СВС, создающего большие градиенты температуры и химического потенциала и этим способствующего смачиванию и конвективному перемешиванию армирующих частиц с более равномерным их распределением; 3) синтез недорогих армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (*in-situ*) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице.

В 1991 году были опубликованы полученные в СамГТУ первые результаты по осуществлению процесса СВС в расплаве алюминия для изготовления модифицирующих лигатур [72]. Стехиометрические смеси порошков

алюминия и переходных металлов ($3\text{Al}+\text{Ti}$) или ($3\text{Al}+\text{Zr}$) прессовались в брикеты и вводились в расплав. Нагрев в расплаве приводил к возникновению процесса СВС в брикетах с искро- и газовыделением из расплава и образованием интерметаллидов TiAl_3 или ZrAl_3 , которые интенсивным размешиванием распределялись по объему расплава в виде частиц интерметаллидов с размером от 5 до 20 мкм (*in-situ* образование частиц интерметаллидов в расплаве) [73]. В дальнейших работах была исследована возможность применения процесса СВС для получения *in-situ* алюминиевых сплавов более сложного состава, в первую очередь, широко применяемой модифицирующей лигатуры состава $\text{Al}-5\%\text{Ti}-1\%\text{B}$. Порошки алюминия, титана и бора смешивались в стехиометрическом соотношении и в насыпном виде в алюминиевой фольге вводились в расплав алюминия для осуществления СВС-реакции $3\text{Al} + 2\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiAl}_3 + \text{TiB}_2$ [74].

Среди упрочняющих фаз, повышенный интерес у исследователей вызывает карбид титана TiC , так как он - единственный из применяемых в настоящее время порошковых армирующих компонентов, который имеет кристаллическую решетку ГЦК, совпадающую с решеткой $\alpha\text{-Al}$ и отличающуюся от нее размером всего на 6,93 % [75]. Считается, что лигатура системы $\text{Al}-\text{Ti}-\text{C}$ может эффективно заменить широко распространенную лигатуру системы $\text{Al}-\text{Ti}-\text{B}$ [71]. Имея наиболее высокую прочность, твердость, термодинамическую стабильность, частицы TiC могут придать композитам системы $\text{Al}-\text{TiC}$ комплекс свойств, превосходящий все другие дисперсно армированные системы на алюминиевой матрице [75]. Систематические исследования возможности применения процесса СВС для получения *in-situ* литых алюмоматричных композитов $\text{Al}-\text{TiC}$ проводятся в СамГТУ с 2001 года. Типичная методика исследования выглядит следующим образом. Шихтовая масса для СВС, состоящая из порошков титана и углерода, взятых в стехиометрическом соотношении, подвергается предварительной сушке при $t = 100\div 110^\circ\text{C}$ в течение 2–3 ч. Затем проводится смешивание и одновременно размол исходных порошков шихты в барабане шаровой мельницы со скоростью вращения вала 105 об/мин в течение 1 ч. Навески (порции) шихты, примерно по 6–8 г, заворачиваются в алюминиевую фольгу толщиной 50–100 мкм для последующего введения в подготовленный расплав матричного алюминиевого сплава при заданной температуре. Шихтовые навески могут использоваться и в виде прессованных брикетов. В состав шихтовых навесок могут вводиться различные добавки. Каждая навеска шихты вводится в расплав и выдерживается под зеркалом расплава до начала активной СВС-реакции, сопровождающейся искро- и газовыделением. Во время реакции расплав тщательно перемешивается. После окончания реакции от ввода последней навески расплав выдерживается 5 мин, перемешивается и заливается в стальную изложницу. После остывания литые образцы АМКМ диаметром 20 мм надпиливаются сбоку и разрушаются поперечным ударом для определения фрактограммы излома. Хрупкий излом и однородная структура чистого светло-серого цвета свидетельствуют о завершенном процессе СВС и полноценном формировании структуры композиционного сплава, равномерно заполненного частицами армирующей фазы TiC . Вязкий излом и неоднородная «грязная» структура с темными включениями

непрореагировавшей шихты свидетельствуют о том, что СВС-реакция не прошла в полной мере и объем КМ не заполнен должным образом частицами армирующей фазы TiC. Далее проводятся обычные исследования микроструктуры и механических свойств образцов АМКМ.

Использование стехиометрической смеси порошков титана и углерода с добавлением флюса криолит Na_3AlF_6 в количестве 0,1% от массы плавки позволило реализовать процесс СВС в расплаве алюминия с температурой 900 °С для получения *in-situ* композиционного сплава Al-TiC с массовой долей до 20 % армирующей фазы в виде большого количества включений TiC размером около 2-4 мкм [24, 76]. Сплав с содержанием 10 % TiC показал наилучшее сочетание механических свойств. Дальнейшие исследования проводились в направлении применения классических приемов нанотехнологии СВС с целью увеличения дисперсности карбидной фазы в композите Al-10%TiC. К таким приемам относятся разбавление шихты инертными добавками, замена исходных порошков чистых элементов на их прекурсоры, то есть химические соединения, применение флюсов и т.д. [77].

В работе [78] исследовалось влияние на дисперсность синтезируемой *in-situ* в расплаве алюминия фазы карбида титана TiC таких факторов, как дисперсность порошка титана в исходной СВС-смеси Ti + C, добавление флюса и порошка алюминия в исходную СВС-смесь, замена части металлического порошка Ti на галоидную титансодержащую соль Na_2TiF_6 . Было показано, что применение таких простых технологических приемов, как использование хлоридосодержащего флюса MX3 (30-35% NaCl, 52-57% KCl, 10-13% Na_2SiF_6) в количестве 0,1 %, крупной фракции 100-240 мкм порошка титана марки ТПП-7 и добавление порошка алюминия марки ПА-4 в количестве 5 % позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых в расплаве алюминия частиц карбидной фазы с 2-4 мкм до 0,17-0,35 мкм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al-10%TiC. А замена металлического титана в составе СВС-смеси в количестве 20 % на галоидную титансодержащую соль Na_2TiF_6 дает возможность синтезировать в расплаве наночастицы карбида титана размером менее 100 нм, то есть достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом композите. Подтверждением этому могут служить микроструктуры образцов, представленные на рис. 7 (а, б), где указаны размеры частиц TiC [39]. Однако из рис. 7 (в, г) при меньшем увеличении видно, что ультрадисперсные и наноразмерные частицы TiC распределены неравномерно по объему композита – они в виде скоплений частиц концентрируются в основном по границам зерен алюминиевого сплава. Последний результат соответствует результатам работ [71, 79], где показано, что такое распределение является характерным для модифицирующей лигатуры Al-Ti-C с субмикронными частицами TiC, обладающей при этом хорошими модифицирующими свойствами. Это дает возможность рассматривать полученные образцы не только как композиционный материал, но и как модифицирующую лигатуру. Рентгенофазовый анализ показал наличие в полученных образцах только двух фаз – Al и TiC [78]. Но в ходе дальнейших исследований обнаружилось, что образцы, полученные с 20 % соли Na_2TiF_6 , могут содержать до 10 % примесной фазы соли хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ [80].

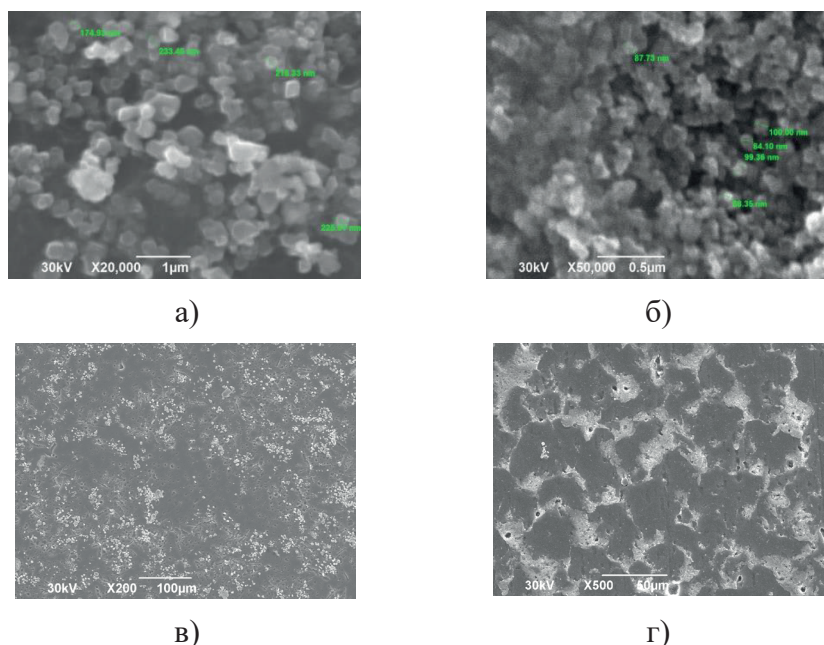


Рис.7. Микроструктура образцов сплава Al-10% TiC, синтезированных на основе СВС-смесей: а, в – ($\text{Ti} + \text{C} + 5\%\text{Al} + 0,1\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$); б, г - ($80\%\text{Ti} + \text{C} + 20\%\text{Na}_2\text{TiF}_6$).

Наличие этой соли как флюса может быть полезным при использовании композита Al-10%TiC в качестве модификатора алюминиевых сплавов, но может ухудшать свойства композита при использовании в качестве конструкционного материала.

Результаты исследований коррозионных и механических характеристик композитов Al-10%TiC приведены в табл. 3-5.

Таблица 3. Результаты эксперимента и расчета скорости коррозии.

Состав образца	Начальный вес, г	Вес после испытаний, г	Потеря веса после испытаний, г	Потеря веса на единицу площади, г/м ²	Скорость коррозии, г/м ² *ч	Сред. скорость коррозии, г/м ² *ч
Al (A7)	4,31190	4,30900	0,00290	2,417	0,025	0,022
	4,31170	4,30940	0,00230	1,917	0,020	
Al-10%TiC*	4,41480	4,41420	0,00060	0,500	0,005	0,005
4,45450		4,45380	0,00070	0,583	0,006	
Al-10%TiC**	4,66340	4,66130	0,00210	1,750	0,018	0,016
	4,61070	4,60900	0,00170	1,417	0,015	

Образцы, синтезированные на основе шихты ($\text{Ti} + \text{C} + 5\%\text{Al} + 0,1\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$), в таблицах обозначены символом (*), а образцы, синтезированные на основе шихты ($80\%\text{Ti} + \text{C} + 20\%\text{Na}_2\text{TiF}_6$), – символом (**). Очевидно, что наличие частиц карбида титана повышает коррозионную стойкость

сплавов, поскольку наблюдаемая у них средняя скорость коррозии значительно меньше, чем у чистого алюминия (табл. 3). Это может быть связано с наличием инертных керамических частиц, не подвергающихся коррозии. По-видимому, присутствие в образцах с символом (**) примесной фторсодержащей соли $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ отрицательно сказывается на коррозионной стойкости, так как скорость коррозии при этом увеличивается.

Таблица 4. Механические свойства исходного алюминия и сплавов Al-10%TiC.

Состав	Предел прочности, σ_a , МПа	Предел текучести, σ_T , $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение, δ , %	Относительное сужение, ψ , %
Al (A7)	81	67	9,4	20,0
Al-10%TiC*	233	172	3,3	2,8
Al-10%TiC**	206	155	3,8	2,4

Таблица 5. Механические свойства исходного алюминия и сплавов Al-10%TiC.

Состав образца	Твердость по Бринеллю $\text{HB} \cdot 10^{-1}$, МПа	Модуль упругости E, МПа	Ударная вязкость, Дж/см ²	Сопротивление пластической деформации, H^3/E^2 , МПа
Al (A7)	25,0	7279	-	0,29
Al-10%TiC*	84,9	7839	3,4	9,96
Al-10%TiC**	84,9	7643	9,4	10,5

Из табл. 4 и 5 следует, что армирование ультрадисперсными и наноразмерными частицами карбида титана повышает прочностные характеристики композита Al-10%TiC в 2,5-2,9 раза по сравнению с чистым алюминием, в то время как армирование микронными частицами карбида титана (2-4 мкм) СВС-композита Al-10%TiC – всего лишь в 1,5-1,7 раза по сравнению с чистым алюминием [24]. При этом одновременно уменьшаются характеристики пластичности. Сопротивление материала пластической деформации пропорционально соотношению H^3/E^2 [81], максимальное значение которого получено при минимальном размере частиц и, соответственно, наибольшей доле границ раздела фаз. Повышение механических свойств в конечном композите может быть связано с реализацией механизмов упрочнения Петча-Холла и Орована.

Однако повышение дисперсности армирующей фазы является не единственным путем улучшения механических свойств АМКМ. Немало исследований также посвящено изучению возможности легирования алюминиевой матрицы различными элементами [82, 83]. В расплав алюминия, содержащий, мас. %: 5 Cu; 0,45 Mn; 0,3 Ti; 0,2 Cd; 0,2 V; 0,15 Zr и 0,04 B, вводили компоненты экзотермической шихты (алюминий, титан, углеродные нанотрубки) в количестве 0,1–1,0 мас. % [82]. Показано, что синтез 0,5 мас. % наноразмерных частиц TiC приводит к увеличению прочности и пластичности АМКМ на 11 и 188 % соответственно по сравнению с матричным сплавом Al–Cu (485 МПа и 6,6 %). Следует особо отметить, что в данном случае имеется сложнолегированный матричный сплав, который при небольшом

содержании армирующей фазы (0,5% TiC) подвергают, скорее, модифицированию, нежели армированию. Авторы [84, 85] также с применением метода СВС в матричном сплаве Al–Cu–Mg формировали ультрадисперсную фазу TiC в количестве 6, 10 и 12 об. %. При формировании 12 об. % TiC фиксировалось наибольшее увеличение механических характеристик – модуля упругости и предела прочности до 93 ГПа и 461 МПа соответственно, но только после проведения термической обработки по режиму Т6, который подразумевает закалку с температуры 535 °С и полное искусственное старение при 175 °С после выдержки в течение 10–15 ч. Влияние легирования алюминиевой матрицы медью на процесс получения наноструктурного композиционного сплава (Al–5%Cu)–10%TiC с применением метода СВС наночастиц карбида титана TiC в расплаве было исследовано в работе [86]. Показано, что добавка 5% Cu в расплав матричного алюминия с последующим введением СВС-шихты (Ti+C) позволяет получить наноразмерный уровень частиц карбида титана в составе конечного композиционного сплава. Добавление к СВС-шихте 10 % галоидной соли Na_2TiF_6 сверх стехиометрического состава сохраняет наноразмерный уровень синтезируемых частиц TiC и улучшает их распределение по объему материала. В итоге отмечается значительное увеличение прочностных характеристик полученного наноструктурного композиционного материала состава (Al–5%Cu)–10%TiC при одновременном сохранении высокого уровня пластичности – 196 МПа и 8 % соответственно. Такое благоприятное воздействие добавки меди объясняется выделением мелкодисперсной фазы CuAl_2 по границам зерен алюминиевой матрицы, что создает препятствия для агломерирования и укрупнения синтезированных наночастиц TiC.

Перейдем от применения процесса СВС для синтеза армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (*in-situ*) к применению для получения относительно недорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (*ex-situ*). Покажем это на примере алюминоматричных композитов, армированных наночастицами AlN, перспективных для применения в авиакосмической технике, так как они при малом весе обладают повышенными физико-механическими свойствами, в том числе при высоких температурах до 400–550 °С [60]. Однако до сих пор отсутствует промышленное производство нанокompозитов Al–AlN, что объясняется большим энергопотреблением, дорогим и сложным оборудованием, малой производительностью существующих твердофазных методов порошковой металлургии и жидкофазных металлургических процессов изготовления этих нанокompозитов [16]. Для решения задачи получения нанопорошка AlN по технологии СВС перспективно использование такого ее варианта, как азидная технология СВС, которая основана на использовании азиды натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей [26]. Побочными конденсированными продуктами здесь являются галоидные соли – хлориды и фториды натрия NaCl, NaF, которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой. В случае синтеза нанопорошка нитрида алюминия образуется побочный продукт криолит Na_3AlF_6 [87]. Однако, следует заметить, что перечисленные побочные соли составляют типичные флюсы для рафинирования и модифицирования

расплавов алюминиевых сплавов [88], и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. Поэтому можно предположить, что при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению при получении алюмоматричных композитов. В этом случае исключается необходимость проведения дополнительной операции – промывки в дистиллированной воде продукта синтеза, а наличие побочных солей становится достоинством этой технологии.

В работе [87] исследовался способ ввода с использованием нанопорошковой псевдолигатуры. Промытый продукт СВС-Аз смешивался с порошком меди, подвергался механической активации и прессовался в брикет нанопорошковой псевдолигатуры состава $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6\text{)}$. Такой брикет массой 2,5 г полностью растворился в расплаве алюминия А7 массой 198 г при температуре 850 °С и позволил ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав, образовав литой композиционный сплав расчетного состава $\text{Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN}$. При увеличении содержания нанопорошка $\text{AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6$ в брикете нанопорошковой псевдолигатуры свыше 4 %, брикет переставал растворяться полностью в расплаве алюминия, поэтому получить композиционный сплав с содержанием AlN более 0,035 % не удалось при таком способе ввода нанопорошка AlN в расплав. В работе [89] был предложен другой способ ввода наночастиц AlN марки СВС-Аз в расплав алюминий-магниевого сплава АМг6 - в виде композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса карналлит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ с нанопорошком $\text{(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6\text{)}$. В нагретый до 400 °С тигель засыпали порошок флюса карналлит, после его расплавления перегревали расплав до 800 °С и при постоянном помешивании вводили порошок $\text{AlN-Na}_3\text{AlF}_6$ в соотношении: 8 частей флюса карналлит, 2 части порошка $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ так, чтобы расплав оставался всегда в жидком или «кашеобразном» состоянии. После ввода всего порошка расплав раскладывали в графитовые формы в виде кусков лигатуры. Сплав АМг6 легировали этими кусками лигатуры из расчета 0,1% AlN и 1,0% AlN. Ввод композиционной лигатуры карналлит - $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав АМг6 осуществляли при температуре расплава 720-730 °С, выдерживали в течение 5 минут и заливали в кокиль для получения прутка композита АМг6-AlN диаметром 22 мм и длиной 170 мм. Так удалось получить нанокompозит с матрицей из алюминий-магниевого сплава АМг6, содержащего до 1 % армирующей фазы нанопорошка AlN. Таким же образом были приготовлены куски лигатуры карналлит – $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ с содержанием 30% AlN, которые вводились в расплав алюминия А7 с целью получения нанокompозита Al-5\%AlN . Однако усвоения этой лигатуры расплавом при перемешивании и выдержке не произошло. В работе [90] исследовался способ ввода 4 % нанопорошка AlN в твердожидкий расплав сплава АМ5 путем замешивания нанопорошка при температуре 670-690 °С (из интервала кристаллизации между линиями солидус и ликвидус на диаграмме состояния) и выдержки в течение 10-15 мин для

получения однородной консистенции. После кристаллизации в графитовой изложнице фиксировался наноккомпозит с усвоенными 4% AlN. Однако в случае попытки замешивания 5% AlN в сплав AM5 в твердожидком состоянии, масса сплава после замешивания порошка разделялась на отдельные части (куски), покрытые порошком. После перегрева этой массы до температуры 720 °С жидкого состояния нанопорошок начал всплывать и оседать на стенках тигля. Литой наноккомпозит с 5% AlN получить не удалось и этим способом. Но данный способ замешивания в твердожидкий расплав позволил ввести и усвоить 4% нанопорошка AlN, и получить соответствующий наноккомпозит AM5-4%AlN.

Наконец, еще одно направление применения процесса СВС для получения литых АМКМ - ввод готовых керамических частиц в матричный расплав (*ex-situ*) с применением процесса СВС других армирующих частиц в расплаве (*in-situ*) - успешно реализуется во Владимирском государственном университете [91]. Порошковая СВС-шихта для *in-situ* синтеза эндогенных армирующих фаз составлялась согласно уравнению реакции $4Al + 3TiO_2 + 6B \rightarrow 2Al_2O_3 + 3TiB_2$, в нее добавлялся порошок SiC (14 мкм) для *ex-situ* армирования экзогенной фазой SiC. Эта исходная порошковая смесь механически активировалась в планетарной шаровой мельнице, прессовалась в цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм до остаточной пористости 30-35 % и вводилась в расплав алюминиевого сплава АК12М2МгН с температурой 900 °С. После выдержки 15-20 минут расплав перемешивали и при 750 °С разливали в металлическую изложницу. Образцы АМКМ имели гетерогенную структуру с равномерным распределением керамических и интерметаллических частиц, включая ультрадисперсные: SiC, TiB_2 , Al_2O_3 , Al_3Ti и другие. Композит, полученный с введением 1,0% $(TiO_2 + B) + 1,5\% Ti + 2,5\% SiC$, показал возрастание твердости с 850 до 1220 МПа по сравнению с матричным сплавом АК12М2МгН, снижение коэффициента трения в 5-7 раз, увеличение износостойкости в 10-12 раз. Такое комплексное (гибридное) армирование с применением СВС-процесса эндогенных фаз, создающего условия для усвоения и равномерного распределения экзогенных фаз, существенно расширяет потенциальные возможности получения АМКМ с заданными повышенными свойствами [91].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение процесса СВС для получения алюинокерамических композитов (АКК) показывает обнадеживающие результаты. Этот процесс приводит к синтезу армирующей керамической фазы со свежими, чистыми от загрязнений поверхностями, улучшает смачиваемость армирующей фазы матрицей при значительном повышении температуры, тем самым увеличивая в композите прочность сцепления армирующей фазы с матричным сплавом. В случае каркасных АКК с большим содержанием армирующей фазы (более 30 мас. %) применение метода СВС-прессования экзотермических порошковых смесей, включая порошковый алюминий, позволяет перейти от традиционной двухстадийной энергоемкой технологии этих АКК к одностадийной энергосберегающей. В случае литых матрич-

ных АКК с относительно небольшим содержанием армирующей дискретной керамической фазы (менее 30 мас. %) при проведении процесса СВС армирующей фазы в расплаве матричного алюминия возникают большие градиенты температур и химических потенциалов, способствующие усвоению армирующей фазы расплавом, ее более равномерному распределению за счет возникновения конвективных потоков. Эти результаты наряду с использованием недорогих исходных реагентов, простотой исполнения, малой длительностью и энергосбережением свидетельствуют о несомненной целесообразности применения процесса СВС для получения алюмокерамических композитов. Но для практической реализации указанных потенциальных возможностей применения процесса СВС необходимо продолжить исследования по уменьшению пористости, увеличению однородности и массы синтезируемых алюмокерамических композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проектам 16-08-00826 и 17-48-630695.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Том I. М.: Мир, 1972.
2. Материаловедение: Учебник / Б.Н. Арзамасов и др. 8-е изд., стер. М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана, 2008.
3. Материаловедение и технология материалов: Учебник / Г.П. Фетисов и др. 7-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2014.
4. Квасов Ф.И., Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы типа дуралюмин. М.: Металлургия, 1984.
5. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов: Монография. М.: Изд. Дом МИСиС, 2010.
6. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985.
7. Karl U. Kainer. Metal Matrix Composites. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
8. Herling D.R., Carpenter J.A., Sklad P.S. Low-cost cast aluminum metal matrix composites // Auto. Lightweight. Mater. FY 2004. Progress Report. P. 62-67.
9. Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // Int. J. of Autom. & Mech. Eng. 2011. Vol. 4. P. 471-480.
10. Курганова Ю.А., Фетисов Г. П., Гаврилов Г. Н. Композиционные материалы в авиации и их прогнозирование // Технология металлов. 2015. №1. С. 22-25.
11. Clarke D.R. Interpenetrating phase composites // J. Am. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75. No. 4. P. 739-758.
12. Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G. Bi-continuous metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 303. P. 37-45.
13. Liu J., Binner J., Higginson R. Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration // Wear. 2012. Vol. 276-277. P. 94-104.
14. Duralcan Composites for Gravity Castings. Duralcan USA. San Diego. 1992.
15. Surappa M.K. Aluminium matrix composites: challenges and opportunities // Sadhana. 2003. Vol. 28. Parts 1&2. P. 319-334.
16. Borgonovo C., Apelian D. Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review // Mat. Sci. Forum. 2011. Vol. 678. P. 1-22.
17. Tjong S.Ch. Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced

- mechanical properties // *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol.9. No. 8. P.639-652.
18. Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles: a review // *Metals*. 2014. No. 4. P. 65-83.
19. Ren Z., Chen S. Mechanical properties of nanometric particulates reinforced aluminum composites // <http://www.materials.unsw.edu.au/NanoWeb>.
20. Rana R.S., Purohit R., Das S. Review of recent studies in Al matrix composites // *Int. J. Sci. & Eng. Research*. 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1-16.
21. Kennedy A.R., Wyatt S.M. Characterising particle-matrix interfacial bonding in particulate Al - TiC MMCs produced by different methods // *Composites. A*. 2001. Vol. 32. No. 3 - 4. P. 555 - 559.
22. Pramod S.L., Bakshi S.R., Murty B.S. Aluminum-based cast in situ composites: a review // *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. No. 6. P. 2185–2207.
23. Амосов А.П. Литые СВС-композиты // *Литейное производство*. 1999. № 1. С. 36-37.
24. Луц А.Р., Макаренко А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 2008.
25. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами // *Научные технологии в машиностроении*. 2013. №8. С.3-10.
26. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2015. №1. С.68-74.
27. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: обзор. - *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2016. №. 1. С. 39 - 49.
28. Nath H., Amosov A.P. SHS amidst other new processes for in-situ synthesis of Al-matrix composites: a review // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 50–58.
29. Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC–Al Interpenetrating composites by SHS pressing // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 187–191.
30. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2015. № 6. С. 53-62.
31. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение–1, 2007.
32. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСИС, 2011.
33. Yuan R.Z. Composite materials and compositing process by SHS technology // *Int J Self-Prop. High-Temp. Synth.* 1997. Vol. 16. No. 7. P. 265-275.
34. Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М., Мержанов А.Г. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения // *Процессы горения в химической технологии и металлургии* / Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 141-149.
35. Gotman I., Koczak M.J., Shtessel E. Fabrication of Al matrix in-situ composites via self-propagating synthesis // *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. Vol. 187. No. 2. P. 189-199.
36. Xiao G., Fan Q., Gu M., Jin Z. Microstructural evolution during the combustion

synthesis of TiC-Al cermet with larger metallic particles // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 425. P. 318-325.

37. Song M.S., Huang B., Zhag M.X., Li J.G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 584-589.

38. Ma M., Liu R., Zhao H., Yu Y. In-situ TiC/Al composites prepared by TE/QP method // J. Mater. Sci. Technol. 2005. Vol. 21. No. 5. P.652-656.

39. Shu S., Lu J., Qiu F., Xuan Q., Jiang Q. High volume fraction TiC/Al composites with good compressive performance fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. No. 4-5. P. 1931-1936.

40. He, B.-L., Zhu Y.-F., Microstructure and properties of TiC/Ni₃Al composites prepared by pressureless melt infiltration with porous TiC/Ni₃Al preforms // Mater. Manufact. Process. 2011. Vol. 26. P. 586-591.

41. Naplocha K., Granat K. Manufacturing of porous Al-Cr preforms for composite reinforcing using microwave activated combustion synthesis // Archives of Metallurgy and Materials. 2014. Vol. 59. No. 3. P. 1125-1127.

42. Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 1992. Vol. 1. No. 1. P. 111-118.

43. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П. Моделирование процесса пресования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Машиностроение-1, 2005.

44. Hartmetalle. Von R. Kieffer und F. Benesovsky. Springer-Verlag. Wien, New-York, 1965.

45. Промышленные алюминиевые сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1984.

46. Barsoum M.W. MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

47. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия. 1978.

48. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). М.: Металлургия. 1976.

49. Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review // J. Mater. Sci. Technol. 2010. Vol.26. № 5. P. 385-416.

50. Wang P., Mei B., Hong X., Zhou W. Synthesis of Ti₂AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V.17. P. 1001-1004.

51. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе MAX-фаз в системе Ti-C-Al // Изв. Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16. № 6. С. 50-55.

52. Панфилов А.В. Современное состояние и перспективы развития литых дискретно-армированных алюмоматричных композиционных материалов // Литейщик России. 2008. №7. С. 23-28.

53. Amirkhanlou, Niroumand B. Effects of reinforcement distribution on low and high temperature tensile properties of Al356/SiC_p cast composites produced by a novel reinforcement dispersion technique // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 7186-7195.

54. Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А. О влиянии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов // Литейное производство. 2009. №10. С. 17-20.

55. Косников Г.А., Баранов В.А., Петрович С.Ю., Калмыков А.В. Литейные наноструктурные композиционные алюмоматричные сплавы // Литейное производство. 2012. №2. С. 4-9.

56. Hashim J. The production of cast metal matrix composite by a modified stir casting

- method // Jurnal Teknologi. 2001. Vol. 35(A). P. 9-20.
57. Li X.; Yang Y.; Cheng X. Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix composites // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 3211-3212.
58. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Белов Н.А., Приходько О.Г., Пономарева К.В. Физические модифицирующие воздействия и их влияние на кристаллизацию литейных сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. № 3. С. 56-59.
59. Y. Huashun, J.D. Kim, S.B. Kang. The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al-Mg-Ti melt // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 386. P. 318-325.
60. Borgonovo C., Apelian D., Makhlof M.M. Aluminum nanocomposites for elevated temperature applications // JOM. 2011. Vol. 63. No. 2. P. 57-64.
61. Mitsuaki M, Tadashi K. Production of in-situ aluminum matrix composites through addition of metal powders // J. Japan Foundry Eng. Soc. 2005. Vol. 77. No. 11. P. 731-737.
62. Hamid A.A., Ghosh P.K., Jain S.C., Ray S. Processing, microstructure and mechanical properties of cast in-situ Al(Mg,Mn)-Al₂O₃(MnO₂) composite // Metallurg. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A. P. 2211-2223.
63. Hamid A.A., Ghosh P.K., Jain S.C., Ray S. Processing, microstructure and mechanical properties of cast in-situ Al(Mg,Ti)-Al₂O₃(TiO₂) composite // Metallurg. Mater. Trans. A. 2006. Vol. 37A. P. 469-480.
64. Hamid A.A., Ghosh P.K., Jain S.C., Ray S. Characterisation and tribological behavior of cast in-situ Al(Mg,Mo)-Al₂O₃(MoO₂) composite // Metallurg. Mater. Trans. B. 2006. Vol. 37B. P. 519-529.
65. Zhao D., Liu X., Liu Y., Bian X. In situ preparation of Al matrix composites reinforced by TiB₂ particles and sub-micron ZrB₂ // J. Mater. Sci. 2005. Vol. 40. No. 16. P. 4365-4368.
66. Liang Y., Zhou J., Dong S., Yang T. Thermodynamic analysis of the formation of in-situ reinforced phases in cast Al-4.5Cu alloy // J. of Wuhan University of Technology. Mater. Sci. Ed. 2008. Vol. 23. No. 3. P. 342-345.
67. Birol Y. In situ processing of TiC-Al composites by reacting graphite with Al-Ti melts // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 1653-1657.
68. Jerome S., Ravisankar B., Mahato P.K., Natarajan S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al-TiC composites // Tribol. Int. 2010. Vol. 43. No. 11. P. 2029-2036.
69. Lü L., Lai M.O., Yeo J.L. In-situ synthesis of TiC composite for structural application // Composite Structures. 1999. Vol. 47. No. 1-4. P. 613-618.
70. Kim W.J., Hong S.I., Lee J.M., Kim S.H. Dispersion of TiC particles in an in-situ aluminum matrix composite by shear plastic flow during high-ratio differential speed rolling // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 559. No. 1. P. 325-332.
71. Vinod Kumar G.S., Murty B.S., Charabarty M. Development of Al-Ti-C grain refiners and study of their grain refining efficiency on Al and Al-7Si alloy // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 396. No. 1-2. P. 143-150.
72. Nikitin V.I., Amosov A.P., Merzhanov A.G., Lukjanov G.S. Research and production of SHS master alloy for manufacture aluminum alloys // First Int. Symp. on Self-Prop. High-Temp. Synth. (23-28 Sept., 1991, Alma-Ata): Abstr. Book. P. 102.
73. Nikitin V.I., Amosov A.P., Merzhanov A.G., Lukjanov G.S. Research and Production of SHS Master Alloy for Manufacture Aluminum Alloys // Int. J. of Self-Prop. High-Temp. Synth. 1995. Vol. 4. No. 1. P. 105-112.
74. Peijie Li, Kandalova E.G., Nikitin V.I., Luts A.R., Makarenko A.G., Yanfei Zh. Effect of fluxes on structure formation of SHS Al-Ti-B grain refiner // Mater. Letters. 2003. Vol. 57, № 22-23. P. 3694-3698.
75. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно армированные композиционные

- материалы системы Al-TiC // Загот. пр-ва в машиностр. 2008. №11. С. 44-53.
76. Peijie Li, Kandalova E.G., Nikitin V.I., Makarenko A.G., Luts A.R., Yanfei Zh. Preparation of Al-TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis // Scripta Mater. 2003. Vol. 49. No. 7. P. 699-703.
77. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2006. №5. С. 9-22.
78. Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Ермошкин А.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смесей порошков в расплаве алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. №3. С. 28-35.
79. Xiangha L., Zhenqing W., Zuogui Zh., Xiufang B. The relationship between microstructure and refining performance of Al-Ti-C master alloys // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. A332. No. 1. P. 70-74.
80. Amosov A.P., Luts A.R., Ermoshkin And.A., Ermoshkin Ant.A. Role of halide salts Na_3AlF_6 and Na_2TiF_6 in self-propagating high-temperature synthesis of Al-10%TiC nanocomposite alloy in aluminum melt // Life Sci. J. 2014. Vol.11. No. 12s. P. 570-575.
81. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // Surf. and Coat. Technol. 2003. Vol.174-175. P. 725-731.
82. Zhou D., Qiun F., Jiang Q. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility // Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 622A. P. 189-193.
83. Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D., Tabachkova N.Yu. Microstructural characterization of mechanically alloyed Al-Cu-Mn alloy with zirconium // Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 623A. P. 109-113.
84. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al-Ti-C-CuO powder mixtures: Pt. I: Microstructural evolution and reaction mechanism // Metal. Mater. Trans. 2014. Vol. 45A. P. 5667-5678.
85. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Al-TiC Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al-Ti-C-CuO powder mixtures: Pt. II. Microstructure control and mechanical properties // Metal. Mater. Trans. 2015. Vol. 46A. P. 1374-1384.
86. Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Армирование сплава Al-5%Cu наночастицами карбида титана методом СВС в расплаве // Изв. Самарского научного центра РАН. 2017. No. 1(3). С. 529-536.
87. Titova Y.V., Sholomova A.V., Kuzina A.A., Maidan D.A., Amosov A.P. Azide SHS of aluminium nitride nanopowder and its application for obtaining Al-Cu-AlN cast nanocomposite // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 156. P. 012037.
88. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибииков В.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Изд. 2-е. М.: МИСИС, 1996.
89. Amosov A.P., Titova Y.V., Timoshkin I. Y., Kuzina A.A. Fabrication of Al-AlN Nanocomposites // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 684. P. 302-309.
90. Титова Ю.В., Майдан Д.А., Тимошкин И.Ю., Болоцкая А.В. О возможности ввода нанопорошка AlN марки СВС-Аз в расплав алюминия // Int. Conf. Dedicated to the 50th Anniversary of Self-Prop. High-Temp. Synth. (SHS-50). Nov. 20-21, 2017, Chernogolovka, Russia. С. 203-204.
91. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. № 2. С. 47-58.

ГЛАВА 13

ГРАНУЛИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ – НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ СВС

Б.С.Сеплярский, Р.А.Кочетков, П.В.Жирков, М.И.Алымов

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.
Мержанова Российской Академии наук, Черноголовка, 142432
seplb1@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000013

1. Введение

Проведенные исследования были направлены на изучение закономерностей распространения волн реакций горения в структурированных порошковых смесях и разработке на этой основе новых методов получения широкого класса передовых композиционных материалов для ряда двух- и трехкомпонентных систем металл-неметалл и металл-металл в режиме управляемого автоволнового синтеза.

В настоящее время основным методом получения материалов из исходных порошков является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени, а также большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1-3], который еще называют синтезом горением или автоволновым синтезом.

СВС позволяет существенно снизить энергозатраты, т.к. тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Другой очень важной особенностью СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и самодиспергирование исходных реагентов. Обычно процесс СВ-синтеза проводится в замкнутых реакторах, что делает невозможным управление процессом получения конечного продукта, как на стадии горения, так и на стадии остывания, когда формируется кристаллическая структура продуктов. Новизна проведенных исследований состоит в том, что автоволновой синтез продукта осуществлён в проточном реакторе при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты. Такой подход позволил преодолеть основной недостаток стандартного СВС процесса, а именно: сделать синтез управляемым, целенаправленно влиять на химический и фазовый состав конденсированных продуктов, варьируя величину и состав газового потока через образец, в сочетании со структурированием (гранулированием) исходной смеси. Использование специальных газифицирующих добавок, вводимых в исходную шихту, позволило замедлить слияние первичных зерен продук-

та, что дает принципиальную возможность получать микро- и наноразмерные порошки.

Важнейшие результаты, приводимые в обзоре:

Сформулирована новая теоретическая модель горения порошковых смесей (конвективно-кондуктивная), которая впервые позволила снять имевшие место противоречия между результатами экспериментов и представлениями модели твердофазного горения. Новая модель подтверждена результатами экспериментов авторов и результатами независимых экспериментов.

Показана и объяснена важная роль примесных газов в процессе горения порошковых смесей при различной организации процесса сжигания.

Впервые показано качественное различие в закономерностях горения гранулированных и порошковых образцов в потоке активного газа: различие структуры фронта горения и даже изменение последовательности химических превращений в системе. Эти различия являются следствием изменения структуры пористой среды и появлением новой иерархии масштабов: микро, мезо, макро.

Впервые показано, что переход от порошковых к гранулированным смесям открывает новые возможности управления фазовым и химическим составом продуктов синтеза в процессе горения и стабилизации самого процесса.

Исследованы закономерности и состав продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты с использованием титана разных марок.

Показано, что использование гранулированной шихты, в отличие от порошковой, позволяет получать легко измельчаемые продукты нужного состава, используемые для нанесения газоплазменных покрытий.

2. Модель «безгазового» горения (твердопламенное горение)

«Безгазовое» горение осуществляется в системах типа «твердое-твердое». Исторически сложилось, что основные исследования закономерностей горения смесей, используемых для СВС, были проведены в бомбе постоянного давления [1, 3]. В этих условиях, когда объем реактора существенно больше объема образца, влияние примесных газов на процесс горения практически не проявлялось.

Поэтому такое горение получило название безгазового, а сами системы «безгазовых». Более поздние эксперименты показали, что в исходных реагентах содержится различное количество примесных газов, которые в процессе горения из-за высокой температуры реакции начинают выделяться и, таким образом, могут оказывать влияние на процесс горения [4-8].

В настоящее время для описания закономерностей горения «безгазовых» систем, используется теория, основанная на предположении о кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения [1, 9], которая получила название модели твердопламенного горения (ТПГ). В соответствии с этой

моделью исходные твердые реагенты взаимодействуют друг с другом в месте контакта за счет диффузии через растущий слой продуктов. Одним из фундаментальных выводов этой теории являются вывод о наличии пределов горения при уменьшении диаметра образца, а также о монотонном характере зависимости скорости горения от диаметра – скорость горения падает вместе с уменьшением диаметра, т.к. из-за роста удельных теплопотерь снижается температура горения, и, следовательно, скорость фронта. Однако при попытке экспериментально определить величину критического диаметра для образцов, спрессованных из порошковых смесей титан-бор и цирконий-бор (типичных «безгазовых» систем), были получены аномальные зависимости скорости горения от диаметра [4]. Оказалось, что максимальное значение скорости горения наблюдается при минимальной толщине образца, а на зависимости скорости горения от диаметра имеется минимум. Предела горения не удалось достичь даже уменьшив толщину образца до 0,3 мм. Результаты, противоречащие выводам современной теории безгазового горения, были получены также при исследовании закономерностей горения слоя из порошковой смеси титана и бора, помещённого между двумя кварцевыми пластинками [10].

Оказалось, что термовакuumная обработка (ТВО) исходных реагентов во многих случаях приводит к значительному увеличению скорости горения [8]. Этот результат также противоречит выводам теории ТПГ, т.к. доля примесных газов в реагентах крайне мала и, как правило, не превышает 1% от общей массы смеси, поэтому их влияние на температуру горения и скорость горения должно быть невелико.

Следующим этапом в развитии представлений о процессах горения является конвективно-кондуктивная модель горения Б.С. Сеплярского.

3. Конвективно-кондуктивная модель горения порошковых систем

В работах [11-13] была впервые сформулирована конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) порошковых смесей. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед слоем расплава и за ним. Такой подход позволил объяснить сильное влияние газовой фазы на процесс горения и растекания расплава и, следовательно, на формирование конечного продукта. С помощью этой модели впервые получил объяснение механизм различного влияния газовой фазы на процессы горения при изменении его организации (горение в бомбе постоянного давления или в условиях направленной фильтрации примесных газов), и были определены пути уменьшения влияния примесного газовойделения на процесс горения.

Теоретически анализировались два предельных случая: горение в газонепроницаемой оболочке [11, 12] – для объяснения результатов [6, 7] и горение в бомбе постоянного давления [13].

Рассмотрим последовательно эти случаи.

3.1 Горение в газонепроницаемой оболочке

Первые работы [11, 12], в которых формулируется рассматриваемый подход, посвящены объяснению результатов работ [6, 7]. В этих работах при проведении экспериментов по сжиганию «безгазовых» систем «титан + сажа» и «титан + сажа + полистирол» в условиях направленной фильтрации примесных газов были получены неожиданные результаты [7]. Оказалось, что скорость горения аномально возрастает, когда примесный газ может фильтроваться только через исходную смесь (спутная фильтрация): за время сгорания образца (0.5 сек) скорость горения увеличивается в тридцать раз и достигает значений 90 см/сек. Само горение носило нестационарный характер, типичный для конвективного горения [14].

При теоретическом анализе рассматривалась следующая модель процесса. В трубчатый реактор, закрытый с одного из торцов газонепроницаемой крышкой, помещается исходная шихта с плотностью ρ_0 и пористостью m . Протяженность области занятой шихтой равна L , а свободного объема – l_0 . Инициирование процесса горения производится со стороны крышки, после чего по исходной смеси распространяется фронт реакции. Считается, что в результате взаимодействия исходных реагентов выделяется тепло (Q - на грамм смеси) и примесный газ m_1 грамм на грамм смеси. Предполагается, что температура горения выше температуры плавления хотя бы одного из реагентов, но ниже температуры плавления конечных продуктов. Примесный газ выделяется за слоем расплава металла. Слой расплава является газонепроницаемым и полностью перекрывает сечение реактора. Газопроницаемость конечных продуктов на несколько порядков выше газопроницаемости исходной шихты. Перемещение слоя расплава, определяющего скорость движения фронта, происходит под действием разности давлений газа в исходной шихте и продуктах реакции.

Для математического описания процесса конвективного горения 'безгазовых' систем необходимо совместное рассмотрение уравнения баланса массы газа в сгоревшей части образца и уравнения, связывающего скорость фронта реакции с перепадом давлений, а также уравнения состояния газа. Так как предполагается, что механизм распространения зоны превращения кондуктивно-конвективный, а изменение скорости фронта определяется увеличением скорости движения слоя расплава, то для решения поставленной задачи было достаточно установить закон изменения давления примесного газа за зоной реакции.

Теоретический анализ показал, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающем объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Впервые были получены аналитические выражения для расчёта средней скорости конвективного горения, а также установлена линейная зависимость средней скорости горения от относительной плотности исходной смеси.

Наряду с приближенным анализом проводилось численное решение исходной системы уравнений на ЭВМ. Сравнение результатов расчетов зависимости скорости горения от времени при различных значениях l_0 с экспериментальными данными приведено на рис. 1.

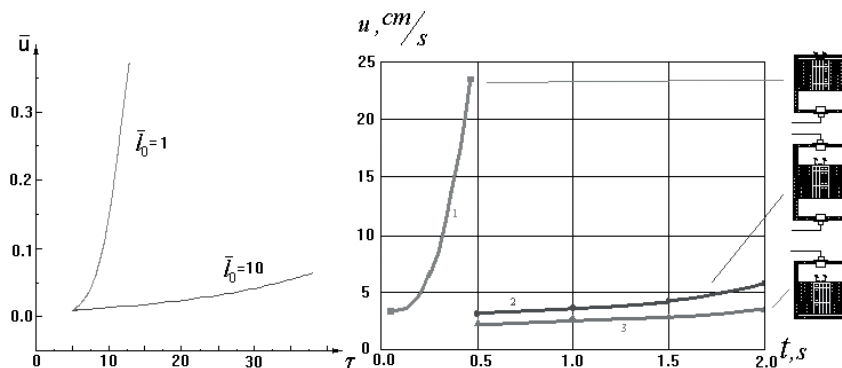


Рис. 1 Сравнение расчетных (слева) и экспериментальных зависимостей скорости горения u от времени τ при различной организации процесса горения.

В рамках сформулированной модели легко объясняется разница между закономерностями горения в спутном и встречном режимах фильтрации, а также практическое совпадение скоростей горения во встречном и двустороннем режимах фильтрации, обнаруженное при сжигании смеси титан + сажа [6], а также смесей титан + сажа + полистирол [7]. Действительно, в рамках модели двум последним режимам сжигания соответствует одинаковое значение свободного объема $l_0 \gg L$. Это означает, что в процессе горения давление за фронтом меняется слабо, соответственно незначительно меняется и скорость фронта. Переход же к спутному режиму фильтрации означает уменьшение l_0 в несколько раз. При этом в разы возрастает не только величина средней скорости горения, но и ускорение, характеризующее развитие процесса горения во времени.

Проведённое исследование показывает, что при определении безопасных условий получения различных соединений в режиме горения нельзя ограничиться только экспериментами в бомбе постоянного давления, на образцах малого диаметра.

3.2. Горение в бомбе постоянного давления

Согласно ККМГ процесс распространения волны горения в образцах, спрессованных из смеси порошков в бомбе постоянного давления, можно представить следующим образом [13].

Расплав (например, титан) под действием капиллярных сил проникает в часть слоя исходной шихты, занятую мелкодисперсным компонентом (например, сажей), что приводит к многократному увеличению поверхности контакта титана и сажи.

При взаимодействии титана с сажей выделяется большое количество тепла, и образуются конденсированные продукты. Предполагается, что продукты взаимодействия не обладают текучестью при температуре горения. В результате повышения температуры в области проникновения расплава происходит плавление частиц титана, находящихся в этом слое исходной шихты. Под действием капиллярных сил расплав перетекает в следующий слой, где реагирует с находящейся там сажей, и, таким образом, процесс

повторяется. В рамках данной модели скорость движения расплава и есть видимая скорость распространения волны горения. Одним из факторов, ответственным за проникновение расплава в исходную шихту является капиллярное давление, которое можно оценить по формуле [15]:

$$\Delta P_s = K_{f,m} \frac{\sigma}{r}, \quad (1)$$

где $K_{f,m}$ – множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости и краевого угла; σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава, r – диаметр пор, который в дальнейшем анализе будем считать равным размеру частиц мелкодисперсного тугоплавкого компонента.

В общем случае перепад давления $\Delta P = (P_f - P_b)$ в области проникновения расплава в исходную шихту состоит из двух составляющих: капиллярного давления ΔP_s , вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед P_{fg} и за P_{bg} слоем расплава. Следовательно,

$$\Delta P = (P_f - P_b) = \Delta P_s = (P_{fg} - P_{bg}) \quad (2)$$

Как видно из (2), на скорость проникновения расплава в исходную шихту можно влиять как изменением давления газа перед P_{fg} , так и за слоем расплава – P_{bg} .

Если $P_{fg} > P_{bg}$, то газ мешает проникновению расплава и тем самым замедляет скорость горения. При обратном знаке неравенства $P_{fg} < P_{bg}$ давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и тем самым увеличивает скорость горения. Если перепад давлений примесных газов перед и за слоем расплава $P_{fg} - P_{bg}$ становится больше капиллярного давления ΔP_s и проникновение расплава в исходную шихту становится невозможным, то реализуется классический кондуктивный (медленный) режим горения.

В работе [13] основное внимание было уделено случаю, когда $P_{fg} > P_{bg}$, что характерно для образцов без оболочки, горящих в бомбе постоянного давления. Также считалось, что давление за фронтом реакции из-за высокой пористости продуктов [6] равно давлению в бомбе постоянного давления. В этом приближении для давления перед фронтом реакции P_{fg} было получено следующее выражение:

$$P_{fg}^2 - P_0^2 = \frac{2Rvu\rho_0}{\mu(K_1 + K_2)}, \quad (3)$$

где P_0 – давление газа в окружающей образец среде, $K_1 = k_f / (TD)$, $K_2 = k_{f,l} / (T_{mel} \Delta)$, k_f – коэффициент фильтрации газа в исходной шихте, D – диаметр образца, $k_{f,l}$ – коэффициент фильтрации газа через слой образца, содержащий расплав, а Δ – толщина этого слоя, ρ_0 – исходная плотность шихты, v – количество газа, выделяющееся из единицы массы шихты в зоне прогрева, u – скорость фронта, R – универсальная газовая постоянная, μ – молекулярная масса примесного газа.

Как следует из (3), с увеличением ν , D , Δ , ρ_0 давление газа перед фронтом горения P_{fg} возрастает и, в соответствии с предложенной моделью горения, уменьшается скорость распространения зоны реакции по образцу.

Оказалось, что при помощи ККМГ [13] можно интерпретировать и многие экспериментальные факты, накопленные за десятилетия изучения горения «безгазовых» систем, но плохо объясняемые в рамках классических «кондуктивных» представлений. К таким результатам относятся: факт высокой скорости горения многих СВС-составов; зависимость скорости горения от количества примесных газов, содержащихся в шихте; наличие максимума на зависимости скорости горения от плотности [16, 17]; увеличение скорости горения при уменьшении диаметра небронированных образцов [4] и после ТВО [4, 8] и др. В рамках ККМГ объяснение этих фактов связано с тем, что выделяющиеся в ходе горения таких систем примесные газы заметно влияют на скорость движения расплава. Детальная экспериментальная проверка результатов ККМГ, выполненная в [18], подтвердила правильность выводов новой модели горения СВС систем. Оказалось, что зависимость скорости горения образцов, спрессованных из смеси Ti+C (наиболее изученной в проблеме СВС системы) также увеличивается с уменьшением толщины плоских образцов (см. рис. 2)

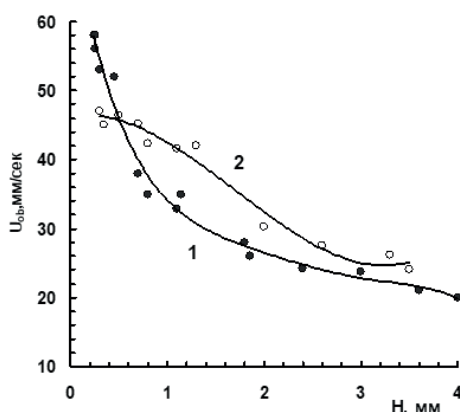


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости горения U образцов из смеси Ti+C от их толщины H (пластины длиной 25 мм и шириной 15 мм). 1 – размеры частиц титана 20-25 мкм, 2 – 80-125 мкм.

С позиций конвективно-кондуктивной модели горения увеличение скорости горения при ТВО, обнаруженное в [4, 8], объясняется следующим образом. ТВО исходных образцов приводит к уменьшению количества адсорбированных газов в исходных реагентах, в результате чего уменьшается давление примесных газов перед фронтом реакции, что в соответствии с выражением (2) способствует более быстрому проникновению расплава металла в холодные слои вещества и увеличению скорости распространения волны горения.

Аналогично объясняется аномальная зависимость скорости горения от диаметра для небронированных образцов, обнаруженная в [4] на системах

Ti+V и Zr-B. Действительно, с уменьшением толщины образцов увеличивается скорость отвода примесных газов из зоны прогрева, что приводит к уменьшению давления примесного газа перед слоем расплава и увеличению скорости проникновения расплава металла в холодные слои вещества, и, следовательно, к росту скорости горения. Аналогичные результаты были получены в [19] при исследовании зависимости скорости горения от диаметра (толщины плоских образцов) для смеси Ti+xV: скорость горения возрастала с уменьшением диаметра образца.

ККМГ предлагает принципиально иное по сравнению с ТПГ объяснение перехода от стационарного к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами. В соответствии с ТПГ [1, 3, 9] причиной нарушения стационарности распространения горения является увеличение температурной чувствительности скорости фронта реакции при уменьшении температуры горения, что приводит к потере устойчивости плоского фронта реакции. Критерий устойчивости, рассчитанный на основании этой теории, предсказывает невозможность стационарного режима распространения зоны реакции для многих систем «безгазового» горения (например, для системы Ti-C), что противоречит имеющимся экспериментальным данным [1, 8]. В соответствии с ККМГ, переход к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами является следствием невозможности реализации быстрого конвективного режима горения и состоит в чередовании медленной кондуктивной и быстрой конвективной стадий распространения зоны реакции.

В более поздних работах [20–25] было установлено, что для ряда типичных «безгазовых» систем разных классов: двух систем «металл–неметалл» Ti+C, Ti+Si, двух систем «металл–металл» Ni+Al, Zr+Al, и двух оксидных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$ распространение волны горения проходит по конвективно-кондуктивному механизму. Т.е. ККМГ реализуется в большинстве реакционных смесей, используемых в процессах СВС.

Следует отметить, что ККМГ явилась теоретической основой для использования гранулированных смесей вместо порошковых в СВС процессах.

4. Грануляция – эффективный метод стабилизации состава продуктов, скорости и режима горения в СВС процессах

Существенным недостатком метода СВС, является плохая воспроизводимость результатов: непостоянство режима горения и разброс свойств получаемых продуктов. Одной из главных причин этого является влияние состава исходных компонентов (в частности, марки используемых реагентов) и, в соответствии с ККМГ, наличие и величина примесного газовыделения, которое зависит от многих плохо контролируемых факторов, в том числе от влажности воздуха, а также иных воздействий при хранении и подготовке порошков к синтезу.

Возможное решение проблемы стабилизации процесса горения – свести до минимума присутствие примесей, особенно примесных газов. Для этого можно применить (ТВО) исходных порошков или образцов. Однако в работах томских исследователей [8] было показано, что это сложный и достаточ-

но затратный путь, т.к. для практически полного удаления примесей с помощью ТВО требуется несколько часов работы оборудования при высоких температурах.

Второй вариант решения проблемы, следующий из новой модели горения порошковых смесей, – исключение возможности образования в процессе синтеза жидкого слоя с большим гидравлическим сопротивлением, что позволит нивелировать влияние примесных газов на процесс горения. Для этого авторы работ [26–35] использовали гранулирование исходных реагентов. В гранулированных смесях искусственно изменена структура пористой среды, поэтому течение расплава там ограничено размерами отдельных гранул (порядка 1 мм в условиях экспериментов [26–35]), и гранулированные смеси сохраняют высокую газопроницаемость, как в процессе горения, так и после его завершения. Применение грануляции, как показано ниже, позволяет стабилизировать режим горения и фазовый состав продуктов синтеза.

Для выявления роли размерных факторов были выполнены серии экспериментов и изучены характерные особенности горения гранулированных систем и проведено сравнение с горением порошковых систем. Сопоставление закономерностей горения порошковых и гранулированных составов в одинаковых условиях позволит сделать обоснованные выводы о влиянии гранулирования на механизм распространения волны горения.

Схематическое изображение горения порошковой и гранулированной шихт дано на рис. 3.

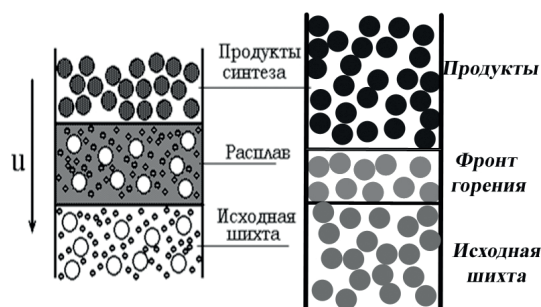


Рис. 3. Схематическое изображение горения порошковой (слева) и гранулированной (справа) шихт. U – направление движения фронта горения.

Следует отметить, что использование гранулированной шихты обеспечивает дегазацию исходных реагентов в процессе синтеза за счет высокой температуры волны горения и отсутствия гидродинамических затруднений для отвода выделяющихся газов, причем гораздо более полную дегазацию, чем при ТВО, т.к. температура в волне горения обычно существенно выше, чем температуры, при которых проводится ТВО.

Далее на конкретных примерах рассмотрим, как влияет грануляция исходной порошковой смеси на стабилизацию фазового состава продуктов горения и скорости фронта реакции при наличии значительной влажности в смеси, при применении для синтеза различных марок исходных реагентов. Покажем, что с помощью грануляции удастся перевести неустойчивый колеба-

тельный режим горения в устойчивый с однородным составом продуктов синтеза.

Интерес к изучению горения гранулированных смесей вызван не только с практической точки зрения, но и с теоретической. В этом случае существует другая иерархия масштабов. Так, если для порошковой смеси рассматриваются обычно два характерных масштаба: размер реакционной ячейки, с которым сопоставляют размер самого крупного реагента (микро) и размер всей засыпки (макро) [1, 9, 36–39], то при горении гранулированных смесей таковых масштабов уже три: микро, макро и мезо [28]. Микро масштаб – это размер самого крупного реагента, с которым сопоставляют размер реакционной ячейки. Мезо масштаб – размер гранул, который значительно больше размера самого крупного реагента и в то же время много меньше размеров всего образца. Макро масштаб – размер всего образца. Если рассматривать процесс сгорания отдельно каждой гранулы, то его можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размера применяемых в эксперименте частиц титана. В то же время, если рассматривать процесс горения в масштабе всего образца (макро масштаб), то среда уже будет состоять из отдельных “энергетических” ячеек (гранул), содержащих внутри перемешанные реагенты, способные к самостоятельному горению, и поровое пространство между ними, занятое газом. Т.е. в отличие от порошковых смесей, в которых в макро масштабе размер реакционной ячейки сопоставляют с размером самого крупного реагента (микро), в гранулированных смесях в макро масштабе в роли реакционных ячеек выступают гранулы, а в мезо масштабе – размер реакционной ячейки сопоставляют с размером самого крупного реагента.

Несмотря на широкое применение гранулирования в промышленности, для СВС составов его стали применять относительно недавно. Из известных работ, посвященных горению гранулированных составов, стоит отметить исследования, проведенные в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ). В [40, 41] была показана возможность синтеза карбида и нитрида титана в режиме горения из гранулированной шихты, приведены свойства получаемых продуктов синтеза. Однако, в этих работах основной целью было получение продуктов и изучение их свойств, закономерности процесса горения гранулированных смесей практически не были изучены. Следует также отметить, что в этих работах горение проводилось в полужамкнутых реакторах, что исключало возможность изучения влияния продува газа на закономерности горения, макроструктуру и фазовый состав получаемых продуктов.

4.1. Фактор влажности. Порошки и гранулы

Обычно исходные порошковые смеси содержат некоторое количество влаги. В рамках конвективно-кондуктивного механизма наличие влаги в составе исходной смеси можно рассматривать как источник примесных газов, влияющих на скорость горения [29, 30], так как температура кипения воды намного ниже температуры горения.

Влияние влажности может проявиться не только в изменении скорости горения, но и в изменении фазового состава продуктов синтеза. Поэтому

также исследовали влияние влаги и продува образца инертным газом на фазовый состав конденсированных продуктов реакции. Исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей проводилось в оригинальной экспериментальной установке, схематически изображенной на рис.4 [27, 28]. Данная установка позволяет сжигать смеси как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Скорость горения определяется на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. Для создания разности давлений на торцах образца, равным 1 или 2 атм. были использованы два способа: 1) подача газа осуществлялась с верхнего торца при давлении равном 2 атм., а на выходе установки давление было равно атмосферному (1 атм.), 2) увеличенный перепад давлений (2 атм.) и, соответственно, поток газа через образец обеспечивался подключением к нижнему торцу через газовую магистраль форвакуумного насоса, а на верхнем торце давление было равно 2 атм.

Горение порошковых смесей

Введение необходимого количества влаги в исходную порошковую смесь проводилось следующим образом: порошковая смесь $Ti+0.5C$ массой 30 г насыпалась ровным слоем толщиной примерно 3 мм на горизонтальную поверхность, находившуюся на цифровых весах ВК-600, затем сверху обрабатывалась струей пара в течение 5-10 секунд (в работе применялся парогенератор KROMAX Q-403), после проводилось перемешивание шихты и повторное разравнивание [29, 30]. Число подобных циклов зависело от количества влаги, которое необходимо было ввести в исходную смесь.

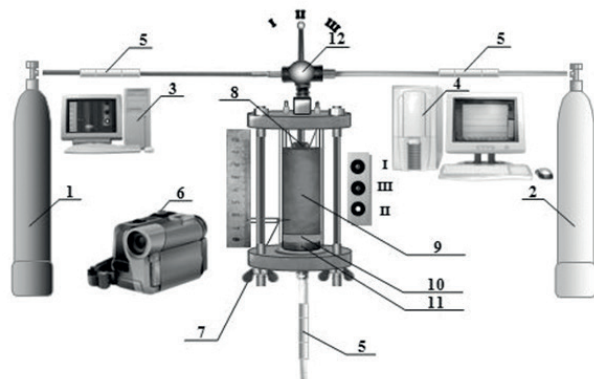


Рис. 4. Схема экспериментальной установки. 1 – баллон с азотом, 2 – баллон с аргонem, 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7 – термопара из вольфрамов-рений 5/20 (в данной работе не используется), 8 – эл. спираль, 9 – шихта, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – переключатель газа (положение I – азот; II – аргон; III – подача газа перекрыта).

В случае, когда проводилось сжигание «сухого» порошкового состава (влаги в шихту не вводилась), наблюдался фронт с четко выраженной границей. Когда в экспериментах использовался порошковый состав с 2% влаги

в исходной смеси, горение носило нестационарный характер, отчетливой границы фронта не наблюдалось, что, согласно ККМГ, можно связывать с изменением условий растекания расплава во фронте горения.

При горении аналогичных по содержанию влаги смесей в условиях продува инертным газом всегда наблюдалась четкая граница фронта горения. При этом впереди фронта горения порошковой смеси с содержанием 2% влаги наблюдалась «муаровая» поверхность. Этот эффект вызван тем, что пары воды, которые испаряются перед фронтом горения в зоне прогрева, сносятся вдоль образца потоком инертного газа и конденсируются на холодных участках поверхности кварцевой трубки. Таким образом, вода и ее пары при наличии продува инертным газом практически не попадают во фронт горения, что объясняет независимость фазового состава продуктов синтеза порошковой смеси $Ti+0.5C$ от содержания влаги в исходной шихте.

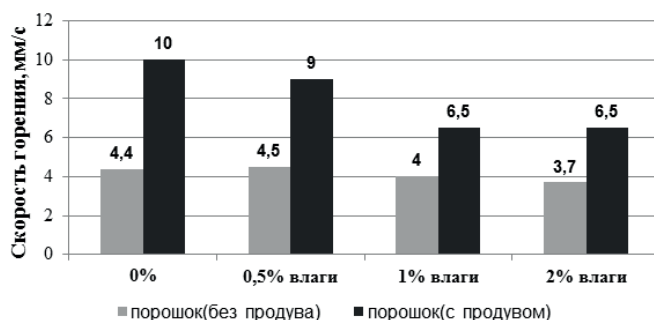
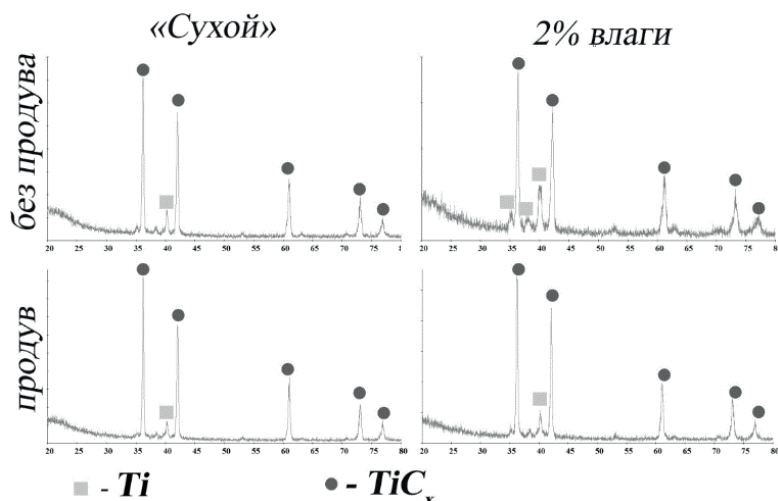


Рис. 5. Скорости горения (сгорания) порошковых смесей $Ti+0.5C$ в зависимости от условий синтеза и количества влаги в исходной смеси.

Скорость горения порошковых смесей $Ti+0.5C$ при наличии спутного потока газа, созданного за счет перепада давлений вдоль образца, всегда выше, чем при горении без потока (см. рис. 5). Этот результат согласуется с выводами ККМГ, в соответствии с которой увеличение давления газа за фронтом горения должно приводить к увеличению скорости горения [13]. Как показали экспериментальные исследования, наличие потока газа через образец стабилизирует фронт горения: он имеет четкую границу и скорость его распространения по образцу была постоянна независимо от содержания влаги в смеси [30].

Проведенный рентгенофазовый анализ продуктов горения порошковой смеси $Ti+0.5C$ показал, что продукт реакции состоит из смеси 2-х фаз: карбида титана TiC_x и титана Ti .

Если синтез проводился без потока газа, то наличие влаги в исходной смеси приводит к тому, что относительная интенсивность пиков титана в продукте реакции увеличивается примерно в 2 раза (см. рис.5). Этот факт свидетельствует о возросшей доле непрореагировавшего титана в продуктах горения. При продуве засыпки инертным газом независимо от наличия или отсутствия влаги в исходной смеси получались одинаковые по фазовому составу продукты горения.

Рис. 6. Рентгенограммы продуктов синтеза порошковой смеси $Ti+0.5C$.

Горение гранулированных смесей

Гранулирование составов проводилось следующим образом [29, 30]: исходная порошковая смесь перемешивалась в течение 30 минут в смесителе типа "пьяная бочка". Затем к полученной смеси добавлялся 4% масс. раствор поливинилбутирала в этиловом техническом спирте в определенном соотношении. Массовая доля поливинилбутирала при расчете на сухой остаток не превышала 2% для всех составов. Полученная после смешения жидкой и твердой фазы пастообразная масса перемешивалась до состояния густой пасты и затем протиралась через сито с необходимым размером ячеек. Для исключения возможности слипания гранул в большие агломераты и придания частицам сферической формы полученная после протиравания смесь окатывалась путем ее перемещения по вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе и рассеивались на вибросите. Для полного высушивания достаточно было 4-5 ч. Схематически процесс гранулирования представлен на рисунке 7.

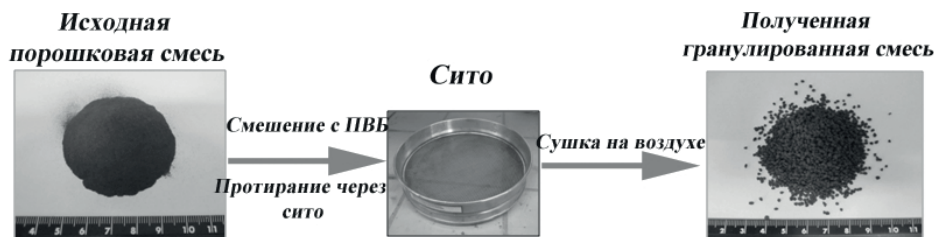


Рис. 7. Схематическое изображение основных стадий процесса гранулирования.

На рис. 8 представлена типичная фотография процесса горения гранулированной смеси $Ti+0.5C$ (слева) в потоке инертного газа и порошковой (без потока газа) при одинаковом содержании влаги в исходной смеси. Видно,

что при горении гранулированных смесей наблюдается фронт горения с отчетливой границей, что позволяет по данным видеозаписей экспериментов получать значения скорости горения с высокой точностью.

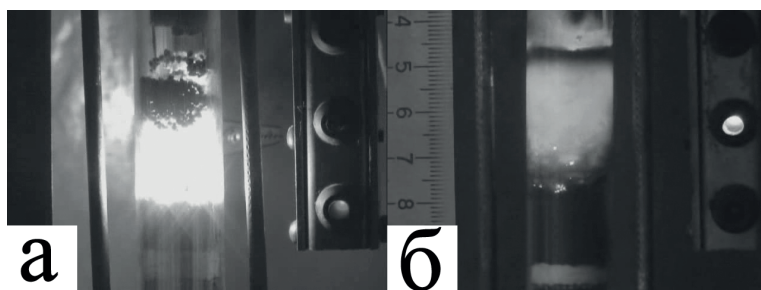


Рис. 8. Фотографии процесса горения «влажной» гранулированной шихты (а) в потоке инертного газа и «влажной» порошковой шихты (б) (без потока газа). Содержание влаги в обоих случаях равно 2%.

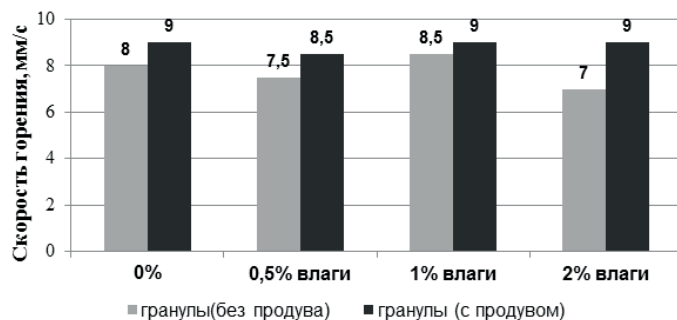


Рис. 9. Скорости горения гранулированных смесей Ti+0.5C в зависимости от условий синтеза и количества влаги в исходной смеси.

Как видно из рис. 9, скорости горения при изменении условий синтеза меняются крайне незначительно и лежат в интервале 7-9мм/с. Стоит отметить, что наиболее заметные изменения скорости горения связаны в первую очередь с влиянием продува инертным газом, а не увеличением количества влаги в исходной смеси (при аналогичных условиях в случае порошковых смесей скорости упали более чем в 1,5 раза - с 10 до 6мм/с). Незначительное влияние перепада давлений на скорость горения гранулированных смесей (изменения скорости составляют порядка 15-20%) по сравнению с порошковыми (изменения скорости более чем в 2 раза) связано с тем, что отсутствует слой расплава с большим гидравлическим сопротивлением.

По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 10), конденсированный продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана. При этом содержание титана в продуктах синтеза крайне незначительно. Анализ рентгенограмм показал, что независимо от наличия или отсутствия влаги в составе исходной смеси, при продуве засыпки аргоном продукты реакции являются практически идентичными.

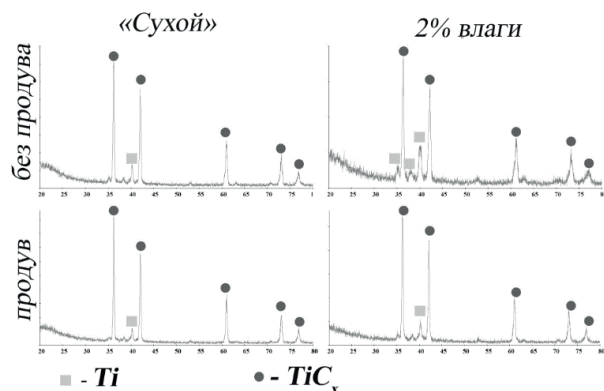


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси $Ti+0.5C$.

Из приведенных данных видно, что для порошковой смеси наличие или отсутствие влаги и продува газом оказывает сильное влияние на скорости горения (они меняются в несколько раз), а для гранулированной — минимальное (изменение скоростей не превышает 28%). Согласно рентгенофазовому анализу продукты горения порошковой и гранулированной смеси отличаются (рис. 6, 10). Для гранулированной смеси фазовый состав продуктов синтеза был одинаковым вне зависимости от того, из «сухой» или «влажной» смеси были сделаны гранулы и наличия или отсутствия продува аргоном.

Таким образом, грануляция позволяет нивелировать влияние газифицирующихся примесей (влаги) не только на скорость горения, но и на состав продуктов горения. Это позволяет получать стабильный по фазовому составу продукт без дополнительных процессов предварительной дегазации или длительной сушки исходных реагентов.

4.2. Влияние марки исходных реагентов. Порошки и гранулы

В разделе 4.2 приведены результаты экспериментов по исследованию влияния различных марок сажи (в том числе отличающихся своей способностью адсорбировать влагу) и титана на скорости горения (см. рис. 11), а также закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ni+Al$ (никель ПНЭ-1 и алюминий АСД-4) насыпной плотности в условиях спутного потока газа [29,35].

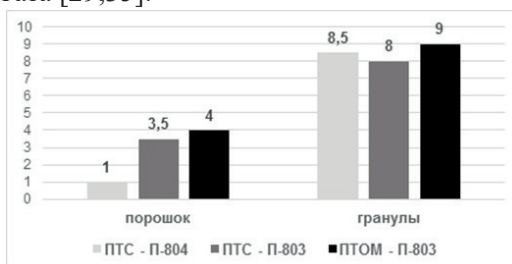


Рис. 11. Скорость горения U порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в зависимости от применяемых марок компонентов.

В таблице 1 приведены характеристики исходных реагентов, использованных в работах [29, 35] по установлению влияния грануляции на процесс и продукты горения.

Таблица 1. Марки и размеры исходных веществ (мкм), составляющие 50 и 90 масс. %.

	Марка	50% масс.	90% масс.
Никель	ПНЭ	<35,4	<69,8
	ПНК	<10	<18
Алюминий	АСД-4	<7,8	<16,8
Титан	ПТС	<48,6	<83,1
	ПТОМ	<36,3	<68,8
Сажа	П-803	<2,7	<5,3
	П-804	<0,6	<4,5

Если предположить, что разные марки сажи отличаются друг от друга количеством адсорбированных газов, то из изложенных выше результатов следует, что грануляция должна уменьшать влияние марки сажи на скорость горения смеси. Для проверки этого предположения были проведена серия специальных экспериментов, в которых применялись две марки сажи: П-804Т и П-803. Скорости горения, полученные в результате экспериментов, представлены на рис. 12.

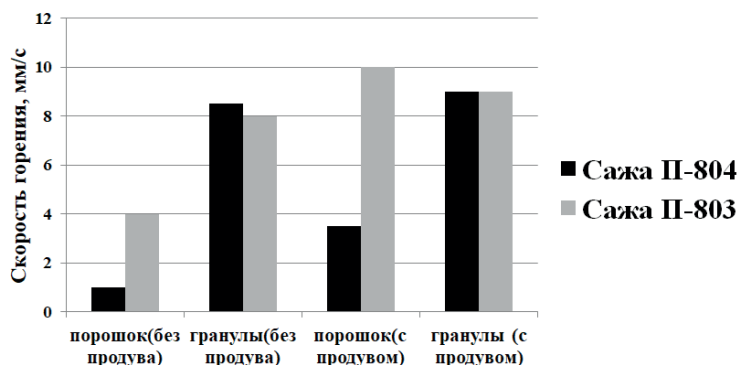


Рис. 12. Скорости горения «сухих» порошковых и гранулированных смесей Ti+0.5C в зависимости от условий синтеза и применяемой марки сажи.

Как видно из приведенных данных, скорости горения порошковых смесей из разных марок сажи отличаются между собой в несколько раз как в условиях продува образца инертным газом (3,5 мм/с и 10 мм/с), так и в случае без продува (1 мм/с и 4 мм/с). В то же время скорости горения гранулированных смесей практически не отличаются как при продуве образца аргоном (оба 9 мм/с), так и при его отсутствии (8,5мм/с и 8мм/с). В соответствии с ККМГ эти результаты позволяют считать, что эти марки сажи отличаются различным количеством адсорбированных газов.

В работах [32, 35] было проведено исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $\text{Ni}+\text{Al}$ насыпной плотности в условиях спутного потока газа. Было показано, что скорости горения порошковых смесей $\text{Ni}+\text{Al}$ из разных марок никеля различаются в несколько раз, в то время как скорости горения гранулированных смесей, приготовленные из этих же реагентов, оказались практически одинаковыми. Таким образом, грануляция действительно позволила нивелировать влияние различных марок никеля на скорость фронта горения, и тем самым, дает возможность стабилизировать условия синтеза и фазовый состав получаемых продуктов.

4.3. Грануляция как метод стабилизации режима горения в СВС процессах

В соответствии с ККМГ природа колебательного режима горения заключается в чередовании быстрой конвективной и медленной кондуктивной (телоперенос происходит за счет передачи тепла кондукцией от слоя к слою) стадий распространения. Из этого следует, что изменение структуры пористой среды за счет грануляции приводит к изменению механизма распространения волны горения и может стабилизировать процесс распространения.

В ходе проведенных исследований [32, 35] было установлено, что эквимолярная смесь порошков $\text{Ni}+\text{Al}$ (никель марки ПНЭ) горит следующим образом: по смеси стационарно распространяется слабосветящийся плоский фронт; за ним, то отставая, то догоняя первый, происходит сгорание исходных реагентов, не сгоревших в первом фронте. Такой характер горения нашел отражение во внешнем виде продуктов синтеза. Полученный цилиндрический образец состоит из чередующихся светлых и темных полосок (рис. 13а).

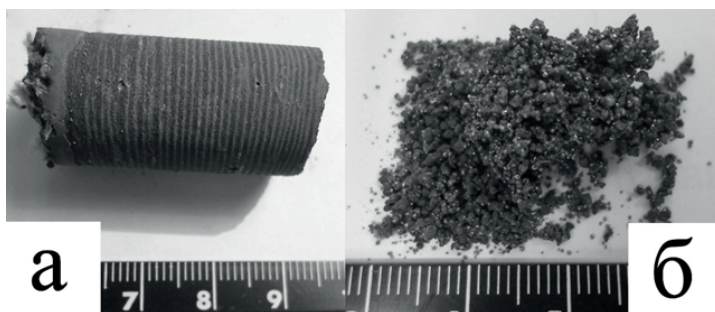


Рис. 13. Внешний вид порошковой (а) и гранулированной (б) смесей $\text{Ni}+\text{Al}$ после горения.

Грануляция исходной смеси $\text{Ni}+\text{Al}$ в работе [32] привела к кардинальному изменению режима горения – пульсации исчезли, горение распространяется в виде единого фронта с неравномерностью не более характерного размера гранул (порядка 1 мм). Такое принципиальное изменение режима горения связано с тем, что для гранулированных смесей процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы. Поэтому гранулы сохраняют свои размеры в процессе горения и не

спекаются друг с другом – после синтеза гранулированная шихта рассыпается на отдельные гранулы (рисунок 13б). Следует отметить, что отсутствие спекания гранул после синтеза характерно для всех гранулированных смесей, о которых идет речь в данной статье, что отличает их от порошковых смесей, для которых характерно спекание продуктов.

Таким образом, можно сделать вывод, что гранулирование смеси Ni+Al стабилизирует режим горения и делает его менее чувствительным к внешним факторам, в частности, продуву инертным и активным газом.

Обобщая данные раздела 4 можно сделать вывод, что для порошковых СВС смесей, горящих по конвективно-кондуктивному механизму, грануляция позволяет стабилизировать скорость горения смесей, режимы распространения зоны реакции и состав продуктов синтеза. Эти результаты открывают новые направления исследований процессов горения гетерогенных конденсированных систем и новые широкие возможности для разработки и усовершенствования технологий получения материалов путем СВС.

5. Горение гранулированных и порошковых смесей Ti+TiC в спутном потоке азота. Синтез карбонитрида титана

В работах [26, 28, 42] было показано, что существует принципиальная возможность получения карбонитрида титана из порошковой и гранулированной смесей Ti+0.5C в спутном потоке азота в режиме горения. Однако, ни в случае порошковой, ни в случае гранулированной смесей не была достигнута полная степень азотирования (для получения продукта с формулой $TiC_{0.5}N_{0.5}$ она составляет 11% массовых), хотя согласно теоретическим предположениям азотирование должно быть полным, т.к. за время синтеза азот подводится к смеси в избытке. Из литературных источников [43] известно, что при горении смеси Ti+0.5C сначала образуется карбид титана и жидкий титан, а затем проходит их взаимодействие (гомогенизация) с образованием продукта Ti_2C . Можно предположить, что процесс гомогенизации частично успевает пройти до начала азотирования смеси и может являться причиной неполной степени азотирования продуктов синтеза смеси Ti+0.5C в потоке азота. С целью повышения степени азотирования было предложено вместо смеси Ti+0.5C использовать смесь TiC+Ti, причем соотношение реагентов рассчитывалось из условия, что весь углерод, необходимый для образования карбонитрида состава $TiC_{0.5}N_{0.5}$, вводился в виде карбида титана TiC [44]. В исходной смеси молярное соотношение карбида титана и титана равно 1:1 (55.6% массовых TiC + и 44.4 % массовых Ti). Расчеты, проведенные в программе Thermo, показали, что такая смесь (TiC+Ti) может гореть в атмосфере азота за счет большого теплового эффекта взаимодействия титана с азотом по реакции:



где (s) - твердое, (l) - жидкое состояние.

Исследования закономерностей горения проводились как для порошковых, так и для гранулированных смесей TiC+Ti в спутном потоке азота. При этом карбид титана применялся двух фракций - мелкий и крупный (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики исходных реагентов.

Название	Марка	Размер частиц
Титан	ПТС	40-60 мкм
Сажа	П-803	1-2 мкм
Карбид титана	Мелкий (ИСМАН)	1-15 мкм
Карбид титана	Крупный (ИСМАН)	15-120 мкм
Азот	Чистый	
4% спиртовой раствор поливинилбутирала		

Эксперименты по сжиганию смеси проводились по методике, описанной выше (раздел 4). Измеренные значения коэффициента газопроницаемости (в Дарси) исходных смесей TiC+Ti представлены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты газопроницаемости смесей TiC+Ti, Дарси.

Тип смеси	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	$\cong 0$ (не горит!)	$3,5 \div 4$
Гранулированная	$7 \div 9$	$10 \div 13$

Для сжигания, использовались засыпки высотой 44 ± 3 мм. При такой высоте засыпки, в зависимости от используемой шихты (мелкий или крупный карбид титана, порошок или гранулы), масса навески варьировалась в пределах от 8 до 22 г.

5.1. Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей TiC+Ti из мелкого карбида титана [44]

В результате проведенных исследований [44] было установлено, что продув порошковой смеси TiC+Ti из мелкого TiC насыпной плотности спутным потоком азота не приводил к распространению фронта горения по смеси из-за очень низкой проницаемости засыпки (см. таблицу 3). В то же время гранулированная смесь того же состава оказалась способна к горению в потоке азота. В экспериментах наблюдалась четкая граница фронта горения, что позволяло по зависимости положения фронта от времени измерить скорость горения. Фотография процесса горения гранулированной шихты из мелкого карбида титана представлена на рис. 14.

При этом необходимо отметить более высокую плотность гранул из смеси TiC+Ti из мелкого карбида титана по сравнению с гранулами из смеси Ti+0.5C: 3,8 и 1,7 г/см³ соответственно. Измеренная в результате обработки видеозаписей экспериментов скорость горения составляет всего 1,5 мм/с (гранулированная смесь Ti+0.5C в потоке азота горела со скоростью 16,5 мм/с). На основании этих данных, а также результатов, описанных в преды-

душем разделе, процесс распространения волны горения в гранулированной смеси $\text{TiC}+\text{Ti}$ из мелкого карбида титана можно представить следующим образом.

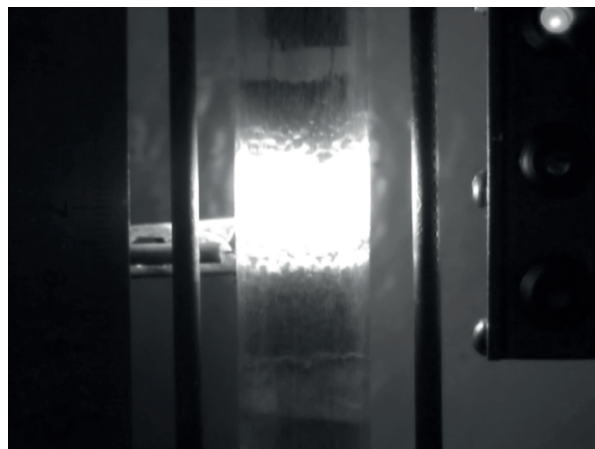


Рис. 14. Фотография процесса горения гранулированной смеси $\text{TiC}+\text{Ti}$ из мелкого карбида титана в спутном потоке азота при перепаде давлений в 1 атм.

Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается до высокой температуры, близкой к температуре продуктов горения и, попадая в холодную часть засыпки, нагревает поверхность гранул до температуры фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане (882°C). В соответствии с [45] это приводит к активному взаимодействию титана с азотом и выделению большого количества тепла. Дальнейшее распространение реакции внутрь гранулы, в отличие от системы $\text{Ti}+0.5\text{C}$, где за это отвечала реакция титана с сажей, возможно только за счет реакции взаимодействия титана с азотом.

Таким образом, изменение структуры пористой среды и появление нового масштаба (мезо, сопоставимого с размером гранул) приводит к тому, что появляется возможность синтеза карбонитрида титана в режиме горения.

5.2. Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей $\text{TiC}+\text{Ti}$ из крупного TiC [44]

Использование карбида титана TiC более крупной фракции в исходной смеси привело к увеличению проницаемости засыпки (см. таблицу 3) и, соответственно, к тому, что порошковая смесь насыпной плотности оказалась способна гореть в потоке азота, при этом наблюдается четкая граница фронта горения, что позволяло вычислять скорость горения по зависимости положения фронта от времени.

Показано, что скорость распространения фронта зависела от способа создания перепада давлений и условий теплообмена с окружающей средой и изменялась от 0.75мм/с (при перепаде давлений 1 атм.) до 1.25мм/с (при перепаде давлений в 2 атм., см. рисунок 15). Скорость горения гранулированной шихты состава $\text{TiC}+\text{Ti}$ из крупного карбида титана превышает скорости горения порошковых смесей в несколько раз и изменяется в пределах от 4мм/с

при перепаде давлений в 1 атм. до 7 мм/с при перепаде давлений в 2 атм. (см. рис. 15).

Увеличение в несколько раз скорости горения гранулированной шихты из крупного карбида титана по сравнению со случаем мелкого карбида титана может быть связано с увеличением более чем в 2 раза пористости гранул до 55% и, соответственно, их более высокой проницаемости. Следовательно, происходит увеличение скорости газообмена между гранулами и потоком фильтрующегося газа.

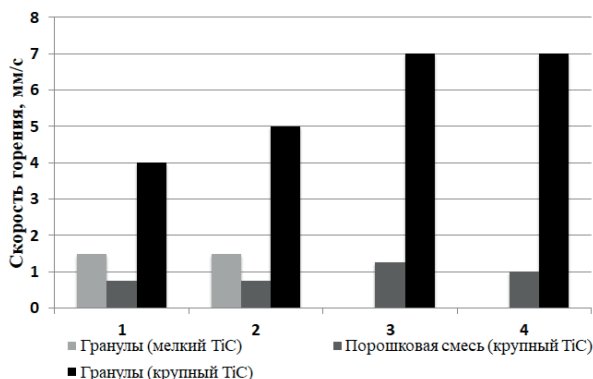


Рис. 15. Скорости горения порошковой и гранулированной смеси TiC+Ti в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов: 1 – 2 атм. сверху, 1 атм. снизу; 2- 2 атм. сверху, 1 атм. снизу + экран; 3 – 2 атм. сверху, 0 атм. снизу (вакуумный насос); 4 – 2 атм. сверху, 0 атм. снизу (вакуумный насос) + экран.

В связи с этим можно предположить, что теперь для воспламенения гранул нет необходимости в их предварительном полном прогреве, а потоком газа прогревается только поверхностный слой гранул, что согласуется с приведенным выше предположением.

Из приведенных данных о скоростях горения можно сделать вывод о смене механизма распространения волны горения в гранулированной смеси TiC+Ti из крупного карбида титана по сравнению с гранулированной смесью из мелкого карбида титана.

Для изменения условий лучистого теплообмена горящего образца с внешней средой в специальной серии опытов с внешней стороны пробирки устанавливался экран из никелевой фольги, диаметр 25 мм, толщина фольги - 0,25 мм. Как видно из данных, приведенных на рис. 15, установка экрана приводит к возрастанию скорости горения только гранулированных составов, для порошковых смесей видимого эффекта на скорость горения установка экрана не произвела.

5.3. Анализ продуктов синтеза

Для аттестации продуктов горения смеси TiC+Ti в потоке азота были проведены химический и рентгенофазовый анализ продуктов синтеза порошковой и гранулированной смеси TiC+Ti.

Таблица 4. Содержание азота в продуктах горения по результатам химического анализа (массовые %), в скобках приведены формальные формулы продуктов, соответствующие данным степеням азотирования.

Тип смеси	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	-	7,5% ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,32}$)
Гранулированная	9,5% ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,4}$)	10% ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,44}$)

Приведенные в таблице 4 формальные формулы продуктов отображают лишь мольное соотношение между основными компонентами продуктов, а не его фазовый состав. Как видно из данных химического анализа, приведенных в таблице 4, при переходе от порошковой смеси TiC+Ti к гранулированной, степень азотирования повысилась на треть (~33%). Хотя для смеси Ti+0.5C был принципиально обратный результат - степень азотирования гранулированной смеси была ниже, чем у порошковой (9% и 10%).

Для определения фазового состава продуктов был проведен рентгенофазовый анализ (шаг съёмки 0.02, используемый анод - Cu), характерные пики продуктов синтеза приведены на рис. 16. Кроме главных пиков рентгенограмм на рис. 16 проведены вертикальные линии, соответствующие расположению максимумов двух первых пиков карбида (TiC) и нитрида титана (TiN), а также карбонитридов $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ и $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (линии 1 и 2 соответственно) из базы данных PDF-2. При горении порошковой смеси (рис. 16а) получается многофазный продукт, состоящий в основном из фаз TiC, TiN, и небольшой доли Ti (два небольших пика между значениями углов 39,5 и 41,0).

Совсем другая картина наблюдается при анализе продуктов горения гранулированных шихт (рис. 16б, в): вместо разделенных пиков TiC и TiN наблюдаются единые пики, расположенные между соответствующими пиками карбида и нитрида титана, из чего можно сделать вывод о том, что продукт представляет собой смесь карбонитридов титана различного состава.

Таким образом, показано, что существует принципиальная возможность синтеза карбонитрида титана из гранулированной смеси TiC+Ti. При этом практически полное отсутствие пиков карбида титана, используемого в качестве исходного реагента и не плавящегося в ходе реакции (адиабатическая температура горения смеси TiC+Ti составляет 3219 K, а температура плавления TiC – 3430 K) говорит о том, что в процессе синтеза имеет место процесс гомогенизации - взаимного растворения - исходного TiC и образующегося в ходе синтеза TiN с образованием карбонитрида титана TiC_xN_y . Эффект гомогенизации более четко выражен для продуктов синтеза гранулированных смесей с использованием крупного TiC (рис. 16б) по сравнению с продуктами синтеза гранулированных смесей, полученных с использованием мелкого TiC (рис. 16в).

Изложенные в данном разделе результаты экспериментальных исследований наглядно продемонстрировали влияние изменения структуры пористой среды на процесс синтеза горением: переход от микро-масштаба (размер частиц в порошке) к мезо-масштабу (размер гранул) приводит к смене механизма процесса и качественно новым результатам: росту в разы скорости горения, повышению степени азотирования продуктов горения и воз-

возможности получения в результате синтеза карбонитрида титана при горении гранулированной смеси $\text{TiC}+\text{Ti}$ в потоке азота.

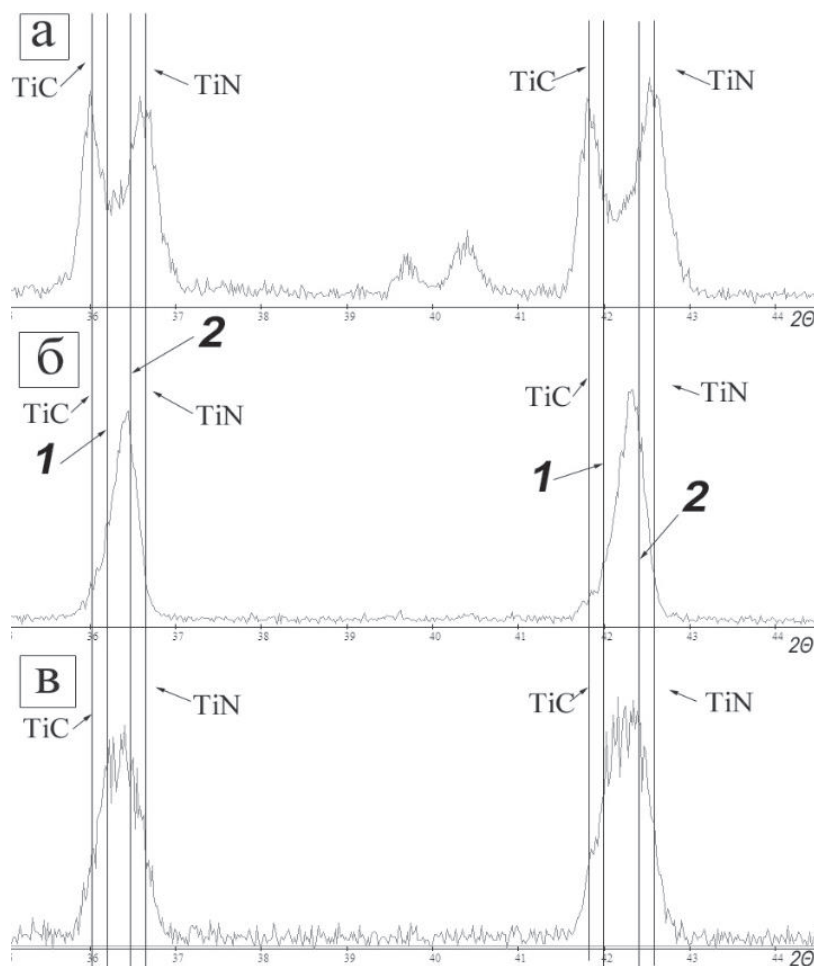


Рис. 16. Рентгенограммы главных пиков продуктов горения: а – порошковой смеси из крупного TiC , б – гранулированной смеси из крупного TiC , в – гранулированной смеси из мелкого TiC ; линии 1 соответствуют максимумам двух первых пиков карбонитрида титана состава $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ (карточка 42-1489), а линии 2 – $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ (карточка 42-1488).

6. Синтез карбида титана с никелевой связкой из порошковой и гранулированной шихты

Материалы на основе карбида титана TiC благодаря их твердости и износостойкости имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. Для увеличения их пластичности в исходную шихту вводится металлическая связка, например, никель Ni [46, 47]. В настоящее время основным методом получения материалов из исходных порошков является спекание [48], которое требует значительных затрат энергии и времени, а также большого числа

технологических операций, традиционных для порошковой металлургии. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2], в процессе которого тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Особенностью СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и самодиспергирование исходных реагентов. Однако в результате синтеза из порошковых смесей получаются прочные спеки, размол которых представляет большие трудности, требует значительных энергозатрат и сопровождается загрязнением продуктов размолы материалом мелющих тел.

В работе [34], посвященной исследованию закономерностей горения гранулированных смесей $Ti+xC$, было показано, что после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом. 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 значительно менее длительным и менее энергозатратным. Приведенные ниже результаты экспериментальных исследований, выполненные в работе [49], подтвердили это предположение. Оказалось, что продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты без потока газа, представляют собой гранулы, которые не спекаются друг с другом, что облегчает процесс их переработки в порошок. Используемые в работе [49] исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 5.

Основные исследования проводились для составов, где никель составлял 25% от массы всей смеси. Такое содержание никеля в смеси по данным [50] обеспечивает прочное соединение карбида титана с поверхностью изделий при газоплазменном напылении. Эксперименты проводились в установке, подробно описанной в главе 4.

Таблица 5. 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%			

Было показано, что горение гранулированной СВС-смеси $Ti+C+25\%Ni$ с титаном марки ПТМ происходило в два этапа. Сначала по засыпке проходил фронт горения длительностью не более 2 с, после которого наблюдалось более яркое свечение продуктов (назовем его разгоранием) в течение 6-8 с (см. рис. 17). При горении гранулированных смесей такой эффект наблюдался впервые, в ранее исследованных гранулированных и порошковых составах $Ti+xC$ ($0,5 \leq x \leq 1$) [34] послесвечения не было. Послесвечение наблюдалось также в работе [51] при горении прессованных образцов $Ti+C+20\%Ni$. Для

проверки существования этого эффекта в порошковых смесях насыпной плотности были проведены эксперименты по сжиганию порошковых смесей $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$, которые показали, что эффект послесвечения в них также имеет место.

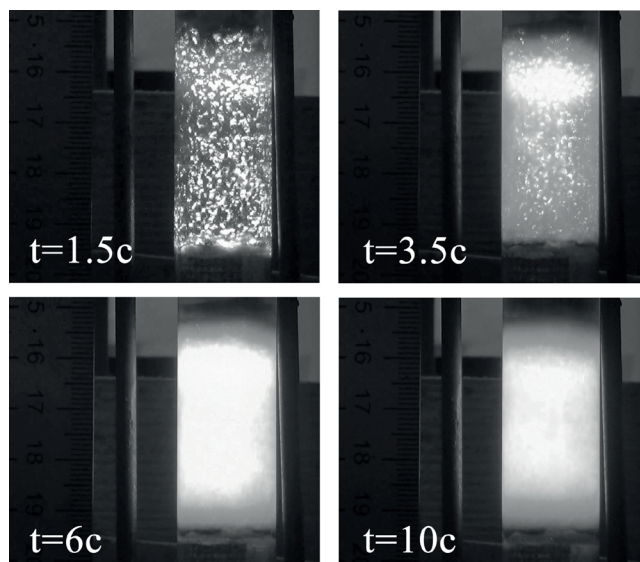


Рис. 17. Кадры видеосъемки процесса синтеза карбида титана с никелевой связкой из гранулированной смеси с титаном марки ПТМ в разные моменты времени (указанное время отсчитывается от момента поджига).

Такой характер горения объясняется тем, что никель, имея более низкую температуру плавления (1726K), чем титан (1933K), плавится во фронте горения и растекается по частицам титана, препятствуя взаимодействию титана с сажей. Замедляющее действие слоя никеля на поверхности частиц титана при горении смеси $\text{Ti}+\text{C}+20\%\text{Ni}$ было ранее показано в работе [52]. Однако из-за малого объемного содержания никеля в смеси ($\leq 8\%$ об.), только часть частиц титана покрывается расплавом никеля. Остальные частицы титана плавятся в волне горения и растекаются по саже, образуя при взаимодействии карбид титана. Именно эта реакция была ведущей во фронте горения, т.к. волна горения в смеси $\text{Ti}+\text{Ni}$ без предварительного нагрева не реализуется [53]. За фронтом горения происходит вытеснение углеродом никеля из его расплава с титаном с образованием карбида титана, сопровождающееся выделением тепла, что и дает эффект послесвечения, которое визуально воспринимается как разгорание. По данным РФА, конечный продукт, полученный как из порошковой, так и гранулированной смесей содержит фазы карбида титана и никеля, что совпадает с результатами термодинамических расчетов.

При горении гранулированных смесей $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом, тогда как для порошковых смесей продукты горения смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ представляют собой прочный спек. Таким образом, при применении гранулированных смесей вместо по-

рошковых для получения керамических материалов с металлической связкой значительно снижаются энергозатраты и время на дальнейший размол продуктов синтеза, и уменьшается загрязнение конечного продукта веществом мелящих тел.

Микроструктура полученных конденсированных продуктов (гранул) исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss. На рис. 18 приведена фотография микроструктуры гранул $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ после синтеза. Видно, что средний размер зерен карбида титана составлял 2-4 мкм, что на порядок меньше исходных размеров частиц титана (70 мкм), т.е. в процессе горения происходило диспергирование частиц титана, а никелевая связка препятствовала росту зерен карбида титана после синтеза. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на малую объемную долю в шихте, Ni равномерно распределен по грануле после синтеза.

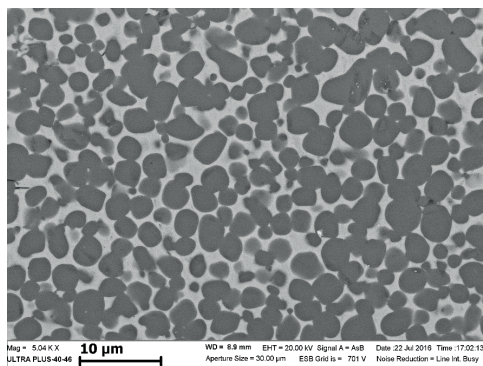


Рис. 18. Микроструктура гранулы $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ после синтеза (светлые области - никель, темные – карбид титана).

Известно, что спутный поток газа является эффективным управляющим фактором для горения СВС-смесей [28], поэтому закономерно возник вопрос, какое влияние окажет поток газа на характеристики горения, фазовый состав и структуру продуктов синтеза.

Видеосъемка процесса горения гранулированной смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ в спутном потоке инертного (аргон) и активного (азот) газа (перепад давлений 1 атм.) показала, что эффект послесвечения, связанный с присутствием Ni, сохранился. Скорость фронта горения в потоке газа повысилась по сравнению с горением без потока с 27 мм/с до 36 мм/с для аргона и до 47 мм/с для азота.

При горении в потоке аргона гранулированной шихты $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ происходила усадка засыпки на 30%. Продукт горения представлял собой прочный спек, который не разделялся на отдельные гранулы и не поддавался измельчению в лабораторных условиях. Фотография поперечного среза образца после синтеза представлен на рис. 19а.

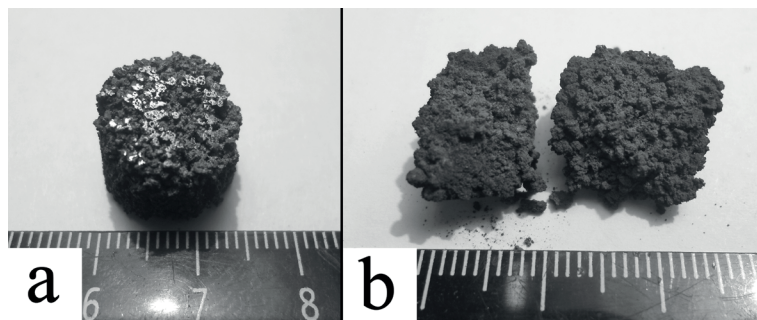


Рис. 19. Поперечный срез (а) и излом (б) продукта синтеза гранул $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ в потоке газа: а - в потоке аргона, б - в потоке азота. (Перепад давлений 1 атм.).

В соответствии с теорией фильтрационного горения, причиной такого влияния инертного газа на характеристики горения и свойства продуктов является повышение температуры в волне горения [54]. В свою очередь, повышение температуры горения приводит к увеличению доли жидкой фазы в продуктах, повышению их текучести и, как следствие, к консолидации гранул под действием перепада давления.

При сжигании гранулированной смеси в потоке азота усадка образца была меньше и составляла 15-20%, а скорость горения была выше, чем в аргоне. Продукт горения представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных гранул, который при разрезании крошился, поэтому пригодный для съемки поперечный срез образца сделать не удалось. На рис. 19 б приведена фотография излома сгоревшего образца.

По данным термодинамических расчетов по программе THERMO, при горении смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}+\text{N}_2$ продуктами реакции должны быть только стехиометрический карбид титана и никель, то есть азот должен вести себя как инертный газ, следовательно, как и в потоке аргона, должен был получиться прочный спек. Однако экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что азот ведет себя не так, как инертный газ. Таким образом, получены дополнительные свидетельства неравновесного механизма горения гранулированных смесей на основе титана в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется кинетическими особенностями взаимодействия титана с азотом и углеродом [24, 55].

Отметим, что для порошковой смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ проведенные исследования показали, что продукты горения независимо от условий проведения экспериментов (в потоке или без потока газа) представляют собой прочный спек, который обладает пластичностью и практически не поддается дроблению в лабораторных условиях.

По данным химического анализа, продукты горения смесей $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ в потоке азота содержат 2,5-3% масс. азота. Однако, согласно результатам РФА, в составе продуктов синтеза смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ в потоке азота и без потока наблюдались фазы TiC (основная фаза) и Ni (см. рис. 20).

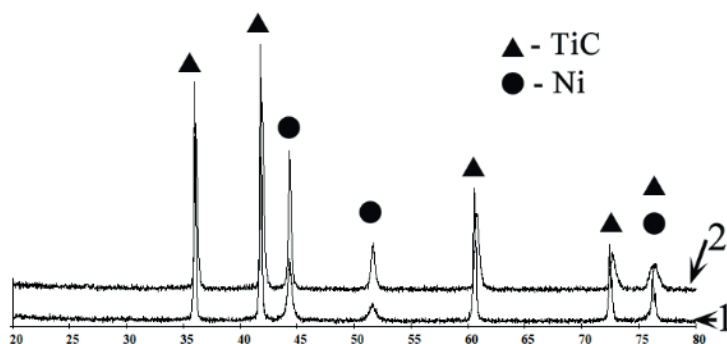


Рис. 20. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения гранулированной смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ из титана марки ПТМ, 1 – без потока газа, 2 – в потоке азота (перепад давлений 1 атм).

Возможной причиной этого кажущегося противоречия является наличие в продуктах горения фазы $\text{TiC}_x\text{N}_{(1-x)}$, углы которой близки к угловому положению пиков в рентгенограмме карбида титана. Таким образом, при горении гранулированной шихты $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ на основе титана марки ПТМ в спутном потоке азота получен карбид титана с никелевой связкой, легированный азотом.

Известно, что марка исходных реагентов может оказать существенное влияние на закономерности горения и фазовый состав получаемых продуктов [1, 35]. Поэтому были выполнены исследования закономерностей синтеза и состава получаемых продуктов смеси $\text{Ti}+\text{C}+25\%\text{Ni}$ с порошком титана другой марки (ПТМ-1). Химический состав титанов этих марок практически не отличается, поэтому основное внимание было обращено на различия в размерах и форме частиц титана. Микрофотографии порошков титана разных марок, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss, представлены на рис. 21.

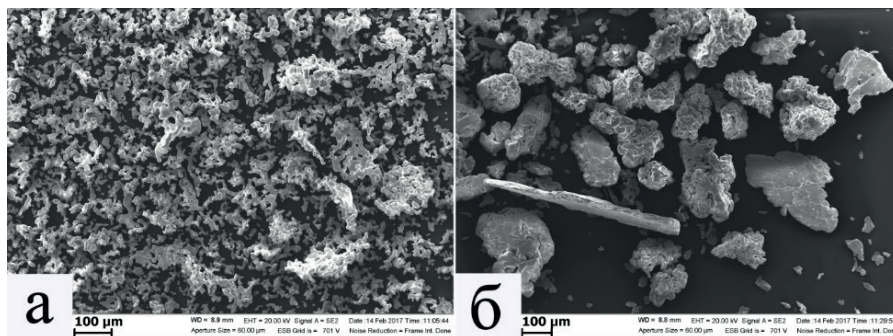


Рис. 21. Микрофотографии порошков титана марки ПТМ (а) и ПТМ-1 (б).

Как видно из фотографий, частицы порошков титана разных марок отличаются формой и размером. Частицы титана марки ПТМ-1 были примерно

в полтора раза больше, имели плоскую форму, с менее развитой поверхностью. Удельная поверхность порошка титана марки ПТМ-1, которая определялась на измерителе удельной поверхности Sorbi-M, составляла $0.35 \text{ м}^2/\text{г}$ (для титана марки ПТМ - $0.59 \text{ м}^2/\text{г}$).

Оказалось, что добавка 25% никеля в смесь Ti+C для титана марки ПТМ-1 приводила к изменению характера горения и состава продуктов по сравнению со смесью на основе титана марки ПТМ. При горении гранулированной смеси не наблюдалась стадия послесвечения, а скорость горения уменьшилась с 27 мм/с для смеси на основе титана марки ПТМ до 11 мм/с. Гранулы сохраняют свои размеры после синтеза и не спекаются друг с другом.

По данным рентгенофазового анализа, продукты горения имели более сложный состав и включали интерметаллиды Ti_xNi_y (см. табл. 6.)

Следует отметить, что согласно термодинамическим расчетам, продукты синтеза такой смеси должны состоять из карбида титана с никелевой связкой.

Для исключения образования интерметаллидов в процессе синтеза 50% титана марки ПТМ-1 были заменены на титан марки ПТМ. Эксперименты по сжиганию таких порошковых и гранулированных смесей показали [49], что для этой смеси процесс горения идет с послесвечением.

Скорость горения такой гранулированной смеси (титан ПТМ/ПТМ-1) 20 мм/с была промежуточной 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.

Результаты исследования влияния потока инертного и активного газа на характеристики горения и фазовый состав продуктов синтеза для смесей на основе титана ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1 в равных долях приведены в табл.6.

Таблица 6. Скорость фронта и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей для титана разных марок.

Поток газа	Марка титана в гранулированной смеси Ti+C+25%Ni					
	ПТМ		ПТМ-1		50%ПТМ/50%ПТМ-1	
	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав	Скорость фронта, мм/с	Фазовый состав
Без потока	27	TiC, Ni	11	TiC, Ni, Ti_xNi_y	20	TiC, Ni, Ti_xNi_y
Аргон	36	-	23	-	30	-
Азот	47	TiC, Ni	30	TiC, Ni	42	TiC, Ni

При горении в потоке азота для гранулированных смесей на основе титана марки ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1 наблюдалось послесвечение, а продукты имели небольшую усадку. Продукт синтеза представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных гранул, который при разрезании крошился. Особенно следует отметить, что продувом азота удалось изменить состав продуктов горения смесей на основе титана марки

ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1, которые, по данным РФА, не содержали интерметаллидов.

При горении в потоке аргона смесей на основе титана марки ПТМ-1 и смеси титанов ПТМ/ПТМ-1 продукты синтеза представляли собой прочный спек с заметной усадкой, дробление спека в лабораторных условиях было невозможно (поэтому данные РФА для продуктов синтеза в потоке аргона отсутствуют).

Обобщая данные раздела 6 можно сделать следующие выводы.

При горении гранулированных смесей $Ti+C+25\%Ni$ гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом, тогда как для порошковых смесей продукты горения смеси $Ti+C+25\%Ni$ представляют собой прочный спек.

Применение гранулированных смесей вместо порошковых для получения керамических материалов с металлической связкой значительно снижает энергозатраты и время на дальнейший размол продуктов синтеза и уменьшает загрязнение конечного продукта веществом мелящих тел.

Экспериментально доказан неравновесный механизм горения гранулированных смесей на основе титана в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется кинетическими особенностями взаимодействия титана с азотом и углеродом.

Гранулирование порошковой смеси $Ti+C+25\%Ni$ с последующим сжиганием в потоке азота (в отличие от аргона) позволяет нивелировать влияние марки титана на фазовый состав конечных продуктов синтеза, а именно, ведет к исчезновению фаз интерметаллидов в смесях на основе титана марки ПТМ-1.

РФА показал, что при использовании титана марки ПТМ конечный продукт горения гранулированной смеси $Ti+C+25\%Ni$ представляет собой карбид титана с никелевой связкой. В процессе горения гранулированных смесей происходит так называемое самопроизвольное диспергирование частиц титана, при этом никелевая связка препятствует росту зерен карбида титана.

Горение большинства исследованных смесей $Ti+C+25\%Ni$ происходит в две стадии – сначала проходит фронт горения, затем наблюдается послесвечение. Предложен механизм образования конечного продукта, объясняющий этот эффект.

В заключение авторы хотят отметить, что экспериментальные и теоретические подходы и результаты, изложенные в данной статье, могут быть применены не только к процессам СВС, но и к гораздо более широкому кругу технологических процессов, основанных на процессах горения:

- Гранулирование может быть успешно применено для проведения металлотермических процессов внепечной металлургии, где при горении выделяется много газов, а продукты горения находятся в жидком состоянии, что при использовании порошковых смесей приводит к трудностям с отводом газов из зоны реакции и нештатным режимам проведения процесса.

- Использование грануляции может также являться эффективным технологическим приемом для смесей термитного типа при проведении сварочных и иных работ.

- Для научного и практического использования гранулированных смесей важно, что при их горении в потоке активного газа удастся реализовать неравновесные механизмы взаимодействия. Поэтому состав продуктов

может отличаться от равновесных, следующих из результатов термодинамических расчетов, что делает возможным получение керамических и композиционных материалов с уникальной структурой и составом.

- Полученные научные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов сжигания порошковых и иных мелкодисперсных отходов в потоке активного газа.

Таким образом, для целого ряда технологических процессов гранулирование исходных порошковых реагентов позволяет сделать горение смесей значительно более управляемым, и, следовательно, более безопасным и более технологичным, а в ряде случаев позволяет отказаться от сложного и дорогостоящего оборудования (например, от установок высокого давления), а также уменьшить время и энергозатраты на разmol продуктов синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007, 336 с.
2. Мержанов А.Г. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1972, Т 204, № 2, с. 366–369.
3. Merzhanov A.G. Theory and practice of SHS: Worldwide state of the art and the newest results. Int. J. SHS, 1993, Vol. 2, No. 2, P.113–158.
4. Филоненко А.К., Бунин В.А., Вершинников В.И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов. Химическая физика, 1982, Т. 1, № 2, с. 260–264.
5. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Физика горения и взрыва, 1997, Т.33, № 4, с.55–64.
6. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС. Физика горения и взрыва. 1986, Т. 22, № 4, с. 55–61.
7. Никогосов В.Н., Нерсисян Г.А., Харатян С.Л., Щербаков В.А., Штейнберг А.С, Мержанов А.Г. Закономерности горения и дегазации в системе титан –углерод – полимер. Черноголовка, 1990. (Препр. АН СССР. Ин-т структурной макрокинетики).
8. Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1980, с. 74–77.
9. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И, Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992, с. 89–107.
10. Пономарев М.А., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор. Докл. РАН, 1995, Т. 340, № 5, с.642–645.
11. Сеплярский Б.С., Ваганова Н.И. Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения ‘безгазовых’ систем. Докл. РАН, 2000, Т. 375, № 4, с. 496 – 499.
12. Сеплярский Б.С., Ваганова Н.И. Конвективное горение ‘безгазовых’ систем. Физика горения и взрыва, 2001, Т. 37, № 4, с. 73 – 81.
13. Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра. Докл. РАН, 2004, Т. 396, № 5, с. 640–643.
14. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.Н., и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.

15. Руманов Э.Н. Волна плавления пористого вещества. Препр. ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. 20 с.
16. Varma, A. Combustion synthesis of advanced materials / A. Varma, J.-P. Lebrat. Chem. Eng. Sci., 1992, Vol.47, No. 9–11, P. 2179–2194.
17. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Некрасов Е.А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения. Физика горения и взрыва, 1981, Т. 17, № 4, с. 33–36.
18. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti+C). Докл. РАН, 2004, № 1, с. 72–76.
19. Вадченко С.Г. Горение лент из смеси титана с бором. Международная конференция «СВС-50», Черноголовка, 2017, 20-21 ноября, Сборник материалов, с. 87-88.
20. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Костин С.В., Брауэр Г.Б. Закономерности горения смесей Ti+0.5C и Ti+C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа. Физика горения и взрыва, 2009, № 1, с. 30–37.
21. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г., Костин С.В., Брауэр Г.Б. Закономерности горения смесей Ni+Al насыпной плотности в потоке инертного газа. Химическая физика и мезоскопия, 2008, Т.10, № 2, с.135–145.
22. Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Костин С.В. Закономерности горения смесей Zr+Al насыпной плотности в потоке инертного газа. Химическая физика и мезоскопия, 2008, Т.10, № 4, с.410–418.
23. Seplyarskii B.S., Brauer G.B., Kostin S.V. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. The Ti–Si System. Int. J. SHS, 2008, Vol. 17, No. 3, P.199–205.
24. Seplyarskii B.S., Brauer G.B., Tarasov A.G. Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. Fe₂O₃+2Al+30%Al₂O₃ Mixtures. Int. J. SHS, 2009, Vol. 18, No. 3, P.157–161.
25. Seplyarskii B.S., Vadchenko S.G., Kostin S.V., Brauer G.B. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System. Int. J. SHS, 2008, Vol. 17, No. 2, P. 117–120.
26. Seplyarskii B.S., Tarasov A.G., Kochetkov R.A. Influence of Granulation on Combustion of 2Ti + C Mixtures. Int. J. SHS, 2013, Vol. 22, No. 1, P. 65–67.
27. Сеплярский Б.С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси Ti + 0.5C в потоке инертного газа. Химическая физика, 2013, Т.32, № 6, с. 61–68.
28. Сеплярский Б.С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава Ti + 0.5C в спутном потоке аргона и азота. Физика горения и взрыва, 2013, № 5, с. 55-63.
29. Seplyarskii B.S., Tarasov A.G., Kochetkov R.A., Rubtsov N.M. Influence of humidity on the combustion of powdered and granulated Ti + 0.5C mixtures. Mendeleviev Communications, 2014, Vol. 24, No. 4, P. 242–244.
30. Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Влияние влажности на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ti+0.5C в потоке инертного газа. Химическая физика и мезоскопия, 2015, Т.17, № 1, с. 23–33
31. Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Tarasov A.G. Coflow combustion of powdered and granulated Cr₂O₃ + 2Al mixtures in a flow of reactive and inert gas. Int. J. SHS, 2015, Vol. 24, No. 2, P. 93–94.
32. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Rubtsov N.M. Coflow combustion of bulk-density and granulated Ni–Al mixtures. Int. J. SHS, 2015, Vol. 24, No. 3, P. 174–175.
33. Тарасов А. Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р. А., Баринов Ю. Н. Влияние содержания водорода на структуру фронта и особенности горения гранулированной смеси Ti+0.5C в спутном потоке азота. Химическая физика, 2016, Т.35, № 3, с.77-83.

34. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Вадченко С.Г. Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+xC$ ($1 > x > 0.5$). Физика горения и взрыва, 2016, Т.52, № 6, с.51–59.
35. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. Granulation as a tool for stabilization of SHS reactions. *Int. J. SHS*, 2017, Vol. 26, No. 2, P. 134–136.
36. Рогачев А.С., Мержанов А.Г. К теории эстафетного распространения волн горения в гетерогенных системах/ Докл. РАН, 1999, Т. 365, № 6, с. 788–791.
37. Мержанов А.Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе. Докл. РАН, 1997, Т. 353, № 4, с. 504–507.
38. Околович Е.В., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях. Физика горения и взрыва, 1977, Т.13, № 3, с. 326–335.
39. Смоляков В.К. О «шероховатости» фронта безгазового горения. Физика горения и взрыва, 2001, Т.37, № 3, с. 33–34.
40. Самборук А.А., Ермошкин А.А., Макаренко А.Г. Технология получения карбида и нитрида титана методом СВС с использованием гранулированной шихты. Межотрасл. научно-техн. журнал «Конструкции из композиционных материалов», 2006, Вып. 4, с. 27–30.
41. Самборук А.А., Е.А. Кузнец Е.А., Макаренко А.Г., Самборук А.Р. Технология получения карбида титана из гранулированной шихты методом СВС. Вестник СамГТУ. Сер. «Технические науки», 2008, №1 (21), с. 124 – 129.
42. Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г. Закономерности горения «безгазовой» системы $Ti+0.5C$ в спутном потоке азота. Физика горения и взрыва, 2011, Т.47, № 3, с. 52–59.
43. Холлек, Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. Х. Холлек, пер. с нем. под ред. Левинского Ю.В. М.: Металлургия, 1988, 319 с.
44. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д. Закономерности горения смеси $Ti + TiC$ в спутном потоке азота. Физика горения и взрыва, 2014, № 3, с. 61–67.
45. Carole D. D., Fréty N, Etienne-Calas S, Merlet C., Marin-Ayral R-M. Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H.S. *Original Research Article Materials Science and Engineering: A*, Vol. 419, Issue 1-2, 15, March 2006, P. 365–371.
46. Кипарисов С.С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Металлургия, 1987, 215 с.
47. Zhang X.-H., Han J.-C., He X.-D., Kvanin V. L. Combustion Synthesis and Thermal Stress Analysis of $TiC-Ni$ Functionally Graded Materials. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2000, Vol. 8, Issue 1, P. 29–34.
48. Гузман И.Я. (ред.). Химическая технология керамики. Учеб. пособие для вузов. М: Стройматериалы, 2003, 496 с.
49. Seplyarsky B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Abzalov N.I. The Effect of Synthesis Conditions on Phase Composition and Structure of Combustion Products of Nickel-Bonded Titanium Carbide. *Advanced Materials & Technologies*, 2017, No. 4, P. 22–28.
50. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E., Hol J.B. Kinetics of combustion synthesis in the $Ti-C$ and $Ti-C-Ni$ systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, Vol. 72, Issue 12, P. 2318–2324.
51. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель. Физика горения и взрыва, 1988, Т.24, № 6, с. 720–726.

52. Kochetov N. A., Rogachev A. S., Pogozhev Yu. S. The Effect of Mechanical Activation of a Reaction Mixture on the Velocity of the Wave Propagation of SHS Reactions and Microstructure of the TiC-Ni Hard Alloy. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010, Vol. 51, Issue 2, P. 177–181.

53. Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель. Физика горения и взрыва, 1997, № 5, с. 48-51.

54. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа. Докл. АН СССР, 1978, Т.241, № 1, с. 72–75.

55. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti+xC$ ($x>0.5$) в спутном потоке газа. Химическая физика, 2017, Т.36, № 9, с. 21-31.

ГЛАВА 14

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

В.И. Юхвид, В.А. Горшков, В.Н. Санин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка
e-mail: yukh@ism.ac.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000014

ВВЕДЕНИЕ

В 60-е годы на основе работ по безгазовому горению академик Мерджанов и его научная школа разработали технологию Самораспространяющего высокотемпературного синтеза (СВС). Одним из научных направлений СВС является СВС-металлургия, в рамках которой получены результаты, излагаемые в настоящей работе.

В СВС-металлургии для синтеза используют смеси оксидов металлов с активным восстановителем и неметаллами. Такие смеси способны гореть. Продуктами горения смесей являются карбиды, бориды, силициды, оксиды металлов и композиционные материалы на их основе. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде. Используя жидкофазное состояние продуктов горения высокотемпературных смесей, можно решать важные для практики задачи: 1) получать литые керамические материалы и использовать их для получения порошков или переплава в крупные заготовки; 2) получать литые изделия из керамики и композиционных материалов; 3) осуществлять наплавку защитных покрытий на детали машин и механизмов.

В настоящее время в исследованиях по СВС-металлургии принимают участие Россия, Армения, Казахстан, Грузия, страны Европы, США, Япония, Турция и др. Работы проводят по следующим направлениям:

- фундаментальные исследования (эксперименты, термодинамические расчеты, моделирование процессов)
- прикладные исследования (синтез важных для практики тугоплавких материалов, наплавка защитных покрытий, получение изделий)
- промышленная реализация (совместные разработки с предприятиями)

Для выполнения исследований осуществляется проектирование и изготовление установок, создание новых методик исследования и опытных технологий.

Данный раздел монографии посвящен обзору основных результатов, полученных к настоящему времени в ИСМАН по СВС-металлургии [1–22].

1. Закономерности СВС-металлургии: управление процессом, составом и структурой.

Процесс СВС-металлургии протекает стадийно. На 1-ой стадии по смеси распространяется волна горения. Во фронте горения происходит химическое превращение исходной смеси в двухфазный расплав продуктов горения. За фронтом горения оксидный продукт образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы.

На 2-ой стадии под действием гравитации происходит гравитационная сепарация металлической и оксидной фаз. Результатом гравитационной сепарации является расслоение продуктов. На 3-ей стадии в процессе охлаждения продуктов синтеза формируется конечный фазовый состав и структура металлического и оксидного слоев.

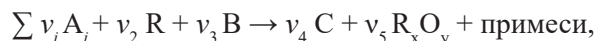
Горение высокотемпературных термитных смесей сопровождается газообразованием. Выделение газообразных продуктов сопровождается разбросом смеси. Воздействие давления газа или перегрузка подавляют разброс. Поэтому процессы СВС-металлургии осуществляют в реакторах, рис.1а, или центробежных установках, рис.1б и 1в.



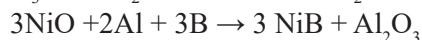
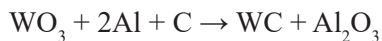
Рис.1. Реакторы и центробежные установки для реализации СВС-металлургии.

1.1. Схемы химического превращения исходной смеси в конечные продукты, феноменология процесса.

Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. В общем виде схему химического превращения, можно записать в виде:



где A_i – оксид металла, R – восстановитель, B – неметалл, C – соединение, $R_x O_y$ – оксид восстановителя. Примеси могут быть конденсированные (остатки исходных реагентов) и газообразные (пары и субоксиды). Ниже приведены примеры реакций.



Высокая температура горения термитных смесей (до 3000–4000 °С) приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной

фаз продуктов горения. Высокая температура горения приводит также к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействие позволяют подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или центробежных установках.

Для описания процессов, протекающих при синтезе, можно ввести 3 характерных времени: время горения (t_1), время гравитационной сепарации фаз (t_2), время охлаждения расплава (t_3). $t_1 = H/u$, определяется отношением высоты слоя исходной смеси (H) к линейной скорости горения (u_0). $t_2 = h/v$, определяется соотношением высоты расплава продуктов горения (h), и скоростью движения металлических капель в оксидном расплаве (v), где $v = (\rho_2 - \rho_1)d_m^2 a / 18\mu$, μ – вязкость оксидной фазы, $(\rho_2 - \rho_1)$ – разность плотностей металлического и оксидного расплава, a – величина перегрузки (для случая проведения экспериментов на центробежной установке). $t_3 \sim d^2/\chi$, где d – диаметр реакционного объема, χ – коэффициент температуропроводности. Для обеспечения полного выхода металлической фазы в слиток необходимо выполнение следующих условий:

- двухфазный расплав должен иметь высокую температуру, существенно превышающую температуру плавления металлического и оксидного продуктов ($T_r > 2300$ К);
- время сепарации металлической и оксидной фаз должно быть больше времени охлаждения до температуры кристаллизации оксидной фазы (как правило, корунда).

1.2. Закономерности горения

Горение высококалорийных смесей оксидов металлов с восстановителями и неметаллами при атмосферных условиях сопровождается сильным разбросом расплава и протекает во взрывоподобном режиме. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) и перегрузка (центробежное воздействие) подавляет разброс. Горение протекает во фронтальном режиме. Средняя линейная скорость горения составляет от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в секунду. Скорость перемещения фронта горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, перегрузку, дисперсность реагентов и соотношение реагентов в смеси.

С ростом давления и перегрузки скорость горения смесей термитного типа, как правило, возрастает по степенному закону. В ряде случаев эти зависимости имеют более сложный характер.

Феноменология горения существенно зависит от дисперсности реагентов. В большинстве экспериментов дисперсность реагентов термитных смесей составляет от 1 до нескольких микрон. Наблюдения и видеосъемка показали, что горение смесей с размером частиц реагентов от 1 до нескольких микрон протекает в устойчивом режиме с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью.

С увеличением дисперсности алюминия и неметаллов (углерод, бор и кремний) до 0,1–1,0 мм фронт горения становится неровным. В процессе перемещения форма фронта непрерывно меняется, однако неровности фронта существенно меньше высоты таблетки.

Характер влияния размера частиц восстановителя (алюминия) и неметалла (углерода и бора) на скорость горения противоположный: с ростом размера частиц алюминия скорость горения убывает, а с ростом размера частиц неметалла – возрастает.

1.3. Закономерности фазоразделения

Полнотой выхода «металлической фазы» (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять за счет воздействия на процесс сепарации фаз перегрузкой и охлаждения двухфазного расплава инертными добавками. Это позволяет получать три класса материалов: разделенные, градиентные (частично разделенные) и керметные (перемешанные). Все три перечисленные возможности нашли использование в практике.

На рис. 2 представлены примеры управления полнотой сепарации металлической и оксидной фаз от полного разделения до полного неразделения. Эти подходы универсальны и используются для широкого круга смесей.

1.3. Закономерности формирования химического состава литых продуктов

В общем случае при горении образуются три фазы: высокотемпературный расплав, диспергат и газообразные продукты. После кристаллизации расплава, для случая полного фазоразделения образуется двухслойный слиток, в котором металлическая фаза и оксидная четко разделены.

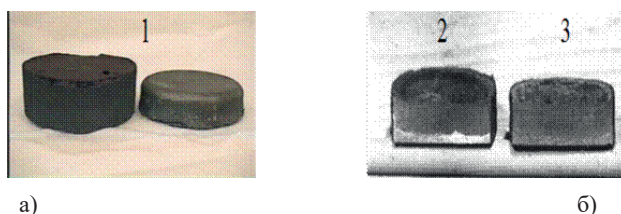


Рис. 2. Полнота фазоразделения (а) и макроструктура продуктов горения (б): 1 – полное разделение (два слоя), 2 – частичное разделение (градиентная структура), 3 – полное неразделение (керметная структура).

Для примера, химический состав фаз, формирующийся при горении смеси оксидов хрома, титана и никеля с алюминием и углеродом представлен на слайде, рис. 3.

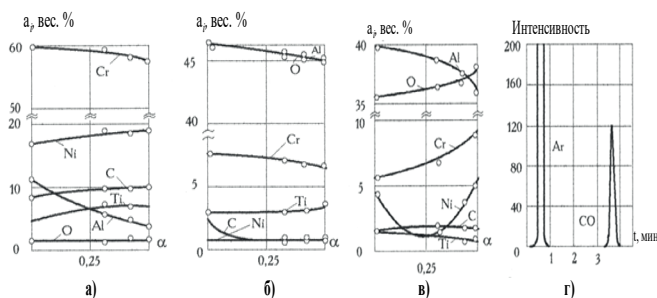


Рис. 3. Химический состав конечных продуктов горения смеси $\text{CrO}_3\text{--TiO}_2\text{--NiO--Al--C} + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ а) металлический слой; б) оксидный слой; в) «диспергат»; г) газовая фаза.

Каждая из фаз содержит весь набор исходных элементов, но массовые доли их различны. Металлическая фаза содержит главным образом хром, титан, никель и углерод, а в качестве основной примеси – Al. Окисный слой и диспергат имеют схожий состав и состоят в основном из Al_2O_3 . Хроматографический анализ показал, что газовая фаза продуктов горения в атмосфере аргона содержит после охлаждения CO. Субоксиды, образующиеся согласно термодинамическому расчету при горении, конденсируются (с последующим разложением) на холодной стенке реактора.

Оптимизация состава исходной смеси и дисперсности реагентов позволяет проводить синтез при атмосферном давлении получить расчетное содержание неметалла и понизить содержание примесного алюминия в металлическом слитке до 0,1–0,5 вес. % [8, 9]. Следует отметить, что перегрузка оказывает противоположное воздействие на его содержание в слитке, в зависимости от дисперсности исходного углерода.

1.4. Формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых продуктов

Одним из главных факторов определяющим макроструктуру литого материала, полученного из термитной смеси, является степень гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз. Выше было показано, что регулируя степень гравитационной сепарации можно получать три типа макроструктуры: 1 – двухслойную структуру с четким разделением металлического и оксидного слоев, 2 – керметную структуру, в которой металлическая фаза распределена в виде частиц в окисной матрице, 3 – градиентную структуру, в которой часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице.

Микроструктура каждого из трех материалов определяется химическим составом продуктов горения и условиями кристаллизации. В данном разделе основное внимание уделено формированию микроструктуры металлического слоя при полной сепарации металлической и оксидной фаз.

Наиболее сложную микроструктуру имеют многокомпонентные композиционные материалы. Так, например, из расплава Ti–Cr–C–Ni–Al формируется матрица из Ni–Al, в которой распределены «крупные» пластины карбида хрома и «мелкие зерна» Ti–C, рис. 4.

При введении в систему молибдена, он растворяется преимущественно в зернах карбида титана, которые принимают сферическую форму. Под влиянием перегрузки происходит сильное измельчение карбидных зерен, как на основе карбида хрома, так и на основе карбида титана, рис. 5. Аналогичное влияние перегрузки обнаружено для многих тугоплавких соединений и композиционных материалов на их основе.

2. Технологии и оборудование СВС-металлургии

В процессе горения смесей оксида металла с восстановителем и неметаллом происходит химическое превращение исходной смеси, формируется двухфазный высокотемпературный расплав продуктов горения состоящий из «металлической фазы» и оксида металла восстановителя. Используя

жидкофазное состояние продуктов синтеза, можно решать три класса прикладных задач и получать:

- 1 – литые тугоплавкие соединения и композиционные материалы;
- 2 – литые защитные покрытия;
- 3 – литые изделия.

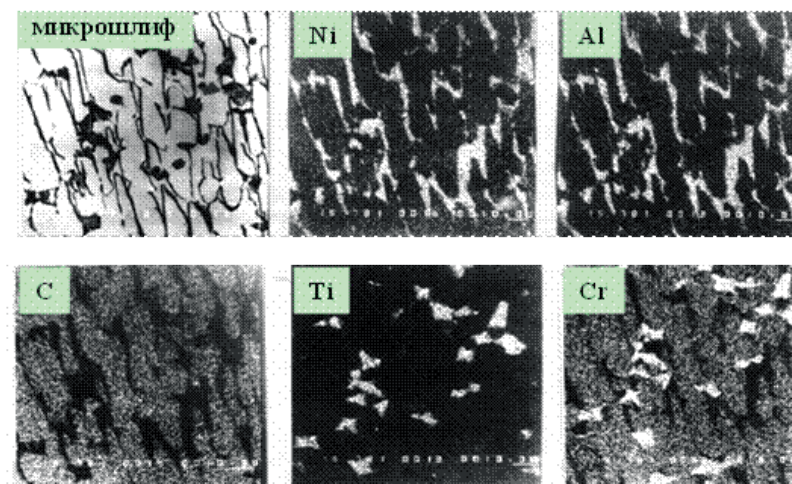


Рис. 4. Микроструктура и состав композиционного материала Ti–Cr–Ni–Al–C.

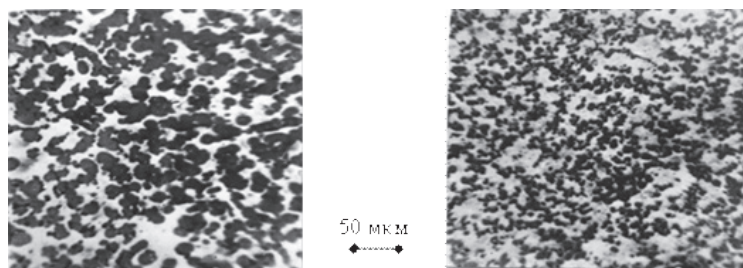


Рис. 5. Влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала Cr–Ti–C–Ni–Mo, (а – 1g, б – 1000g).

Для решения прикладных и практических задач спроектирован и изготовлен ряд технологических установок, (реакторы, центрифуги), позволяющих получать крупные слитки и изделия весом до 5–10 кг, наплавлять защитные покрытия.

Технологическая схема подготовки, проведения синтеза и наработки партий продукции одинакова и включает: сушку, дозирование и смешение компонентов, засыпку в форму, синтез в реакторе, разборку формы и извлечение литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий. Для синтеза используют порошки оксидов и металлов различной чистоты, в том числе и рудное сырье [10].

Предшествующие эксперименты в лабораторном реакторе на малых массах исходной смеси (от 20–30 г до 100–150 г показали влияние давления газа, состава смеси, дисперсности реагентов на характеристики процесса и химический состав продуктов горения). При синтезе крупных слитков влиянию обнаружено их аналогичное влияние. При переходе на большие массы (от 1 до 10 кг) в опытно-промышленных реакторах было выявлено сильное влияние масштабного фактора на параметры процесса и состав продуктов синтеза. Так, на примере получения карбида хрома обнаружено, что с ростом массы исходной смеси полнота фазоразделения и содержание углерода в слитке заметно возрастают. При этом давление в реакторе возрастает от начального $P_H = 4$ МПа до конечного $P = 120$ МПа. Изменение химического состава крупных слитков требует корректировки исходной смеси, а рост давления ограничивает массу исходной смеси в реакторе.

Экспериментальные исследования показали, что при сжигании высокотемпературных смесей оксидов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца, рис. 6, формируется литое покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой. На равномерность растекания по основе оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, давление газа и т.д. Минимальная толщина СВС-покрытий составляет 2–3 мм, а максимальная толщина зависит от соотношения масс основы и слоя шихты и ограничена расплавлением образца.

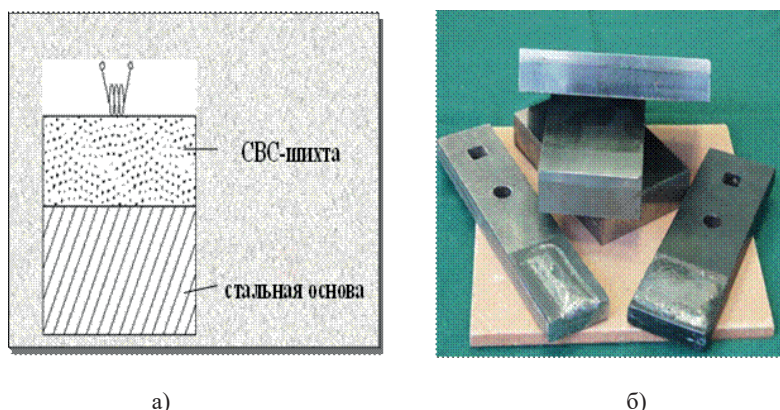


Рис. 6. Схема наплавки (а) под давлением газа твердых сплавов на стальные основы (б)

Методом СВС-наплавки получен широкий круг покрытий из твердых сплавов на основе карбидов и боридов металлов, интерметаллидов, нержавеющей стали и др. Металлографический анализ наплавленного (хром-титановый карбид с никелевой матрицей) образца выявил 3 зоны: собственно покрытие, переходная зона и стальная основа. Покрытие содержит карбидные фазы, распределенные в матрице на основе Ni.

Зерна карбидных фаз имеют высокую микротвердость, от 12000 до 25000 МПа. Рентгенофазовый и локальный рентгеноспектральный анализы покрытий выявили следующий состав структурных составляющих:

- зерна карбидных фаз – TiC (раствор), Cr_3C_2 , $(Cr,Fe)_7C_3$.

- матрица-раствор Fe, Cr, Ti в Ni

Очевидно, что Fe попадает в покрытие из основы. Его содержание составляет от 10 до 30 вес. %. Элементы, входящие в состав литого покрытия, равномерно распределены по его высоте, рис. 7. Под воздействием перегрузки можно осуществить наплавку тонких (до 1 мм) покрытий, в которых содержание железа не превышает 5–6 вес. % [11].

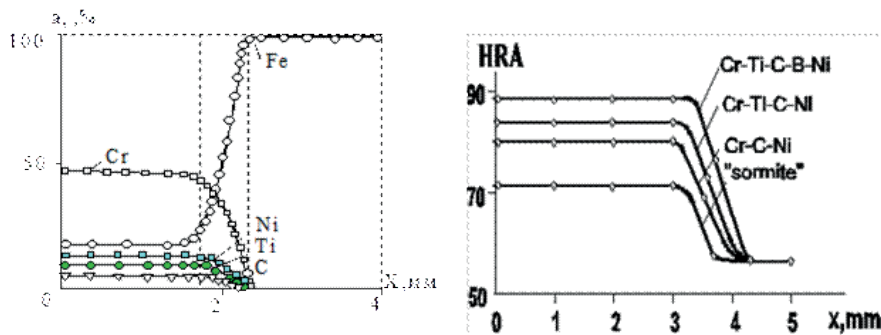


Рис. 7. Интегральное распределение элементов и твердости (HRA) по высоте покрытий на стальной пластине.

СВС-металлургия в центробежных установках позволяет решать широкий спектр прикладных задач, таких как:

- получение тугоплавких соединений и композиционных материалов из смесей термитного типа с низким тепловым эффектом, а также для случая, когда удельные веса металлической и оксидной фаз близки;
- фильтрационная СВС-пропитка расплавами металлов высокопористых продуктов горения элементных смесей;
- получение изделий цилиндрической и трубчатой формы, нанесение защитных покрытий в трубах и т.д.

Технологические эксперименты на осевой центробежной машине показали, что в поле центробежных сил можно получать литые трубы из высокотемпературных СВС-расплавов, а также формировать защитные покрытия внутри стальных труб. СВС-процесс осуществляют в графитовых цилиндрических формах или стальных рубках в режиме установившегося вращения. В зависимости от величины перегрузки и состава смеси и степень разделения окисной и металлической фаз можно менять и получать двухслойные, градиентные и керметные трубы.

3. Продукция СВС-металлургии и ее использование для решения практических задач

После синтеза и фазоразделения металлический и оксидный продукты СВС-металлургии имеют вид литых слоев с четкой границей между ними и легко разделяются. Прочные сплавы и композиционные материалы могут быть использованы для изготовления изделий. Хрупкие карбиды, бориды, силициды, оксиды и др. измельчают на дезинтеграторах и классифицируют.

Измельченные материалы являются сырьем для различных задач порошковой металлургии. В настоящее время разработаны опытные технологии и технологические регламенты на широкий круг литых материалов и порошков из них.

3.1. Применение СВС-материалов в авиационном двигателестроении

Для повышения ресурса и обеспечения конкурентоспособности отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) необходимо создание новых жаростойких сплавов, а также технологий изготовления деталей двигателей из них. Наиболее сильное разрушающее воздействие в ГТД испытывают лопатки турбины, которые имеют сложную внешнюю форму и геометрию внутренней полости, рис. 8. Полые лопатки турбин изготавливают методами литья в корундовых формах. Жаропрочные сплавы вступают в химическое взаимодействие со стенками форм, что приводит к образованию дефектного слоя (брака). Для формирования полости используют формообразующие стержни, удаление которых после заливки представляет сложную задачу.

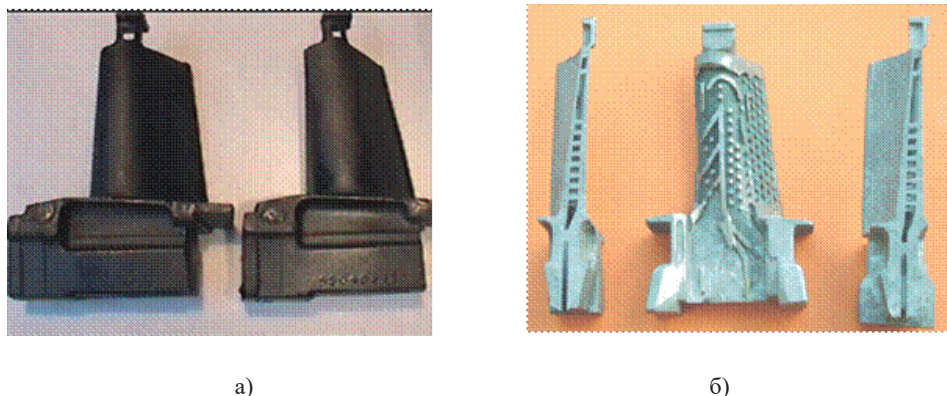


Рис. 8. Литые полые лопатки ГТД из промышленных суперсплавов на никелевой основе, (а) – внешний вид, (б) – внутренняя полость сложной формы.

Жаростойкие сплавы. В настоящее время жаростойкие материалы используют в авиационном и морском двигателестроении (ГТД), производстве электроэнергии, магистральном транспорте нефти и газа (ГТУ). Проводятся работы по созданию ГТУ для железнодорожного транспорта и т.д. Эффективность и долговечность таких агрегатов во многом зависит от качества используемых жаростойких материалов (физико-химических характеристик). Для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов кобальта и никеля с легирующими добавками Cr, Nb, W, Mo, Ti, C, Si и др. была использована центробежная СВС-технология, рис. 9. В качестве исходной шихты использовали смеси оксидов с неметаллами и алюминием. Оптимизация состава исходных смесей, уровня перегрузки позволила получить СВС-сплавы, близкие по химическому составу промышленным жаростойким авиационным сплавам.

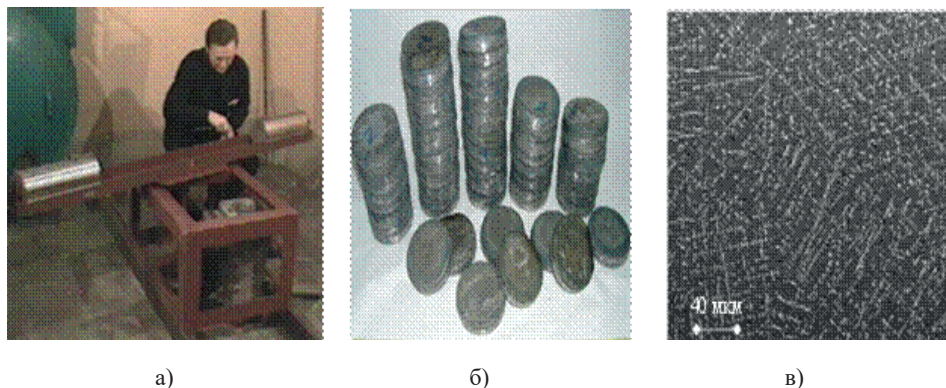


Рис. 9. Опытная центробежная СВС-установка (а), слитки жаропрочных сплавов на основе кобальта и никеля (б), микроструктура слитков (в). Масса слитка 5,0–6,0 кг.

При одинаковом химическом составе сплавы имеют различную структуру. Промышленный сплав неоднороден по объему, имеет крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (карбидов Nb, Cr и интерметаллидов). Напротив, СВС-сплав имеет однородную по объему структуру и малый размер упрочняющей фазы. Размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз и имеет в своем составе наноструктурные составляющие, рис.9 в.

Такое заметное отличие микроструктуры обусловлено особенностями процесса СВС (высокая температуры синтеза ~ 2500 °С и интенсивное перемешивание металлического расплава обусловленного гравитационной конвекцией).

Оксидные твердые растворы. В совместных исследованиях ИСМАН и ФГУП ММП «Салют» было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые твердые растворы на основе корунда с различным содержанием оксида хрома в них. Аналогичные результаты были получены при синтезе литых твердых растворов на основе кварца с различным содержанием оксида хрома в них. Испытания показали, что оба материала имеют высокую стойкость к высокотемпературным металлическим расплавам на основе никеля и могут быть использованы для изготовления литейных форм и формообразующих стержней в производстве лопаток газотурбинных двигателей. Детальные исследования выявили, что первый материал, $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$, является перспективным для изготовления литейных форм, позволяющим значительно повысить качество лопаток ГТД из сплава ЖС6У:

- чистоту поверхности с 5–6 до 6–7 класса;
- размер зерен в стенке лопатки в 4–6 раз;
- прочность материала отливки – на 20 %.

Второй материал, $SiO_2 \times Cr_2O_3$, является перспективным для изготовления литейных стержней, формирующих полости в лопатках ГТД. Этот материал имеет уникальную аморфную структуру, хорошо спекается и имеет следующие преимущества перед промышленно используемым корундом:

- большую прочность (на 10 %);
- меньший к.т.р. (в 10 раз);
- легко удаляется из лопатки щелочью.

3.2. Порошки для нанесения защитных покрытий

Покрытия получают методами плазменного и детонационного напыления, газотермической и электродуговой наплавки.

Так для плазменного напыления используют порошки с дисперсностью 40–80 мкм, а для наплавки – до 300 мкм. При изготовлении наплавочных лент и проволоки диапазон дисперсности порошков может быть существенно шире. В связи с этим было предпринято исследование процесса измельчения слитков СВС-материалов.

Измельчение литых СВС-материалов осуществляют в две стадии. На первой стадии слитки пропускают через щековую дробилку и получают крупные гранулы, а на второй – измельчают гранулы на установке в шаровых мельницах, с последующей классификацией. Наиболее легко измельчению поддаются хрупкие материалы: карбиды, бориды и силициды. При введении в состав литого материала связки измельчение усложняется, а при достаточно большом ее содержании оно становится невозможным. Для таких материалов необходимы другие, более жесткие методы измельчения.

Ряд литых СВС-материалов прошли испытания в качестве основы для защитных покрытий. Характеристики покрытий приведены в табл. 1. Покрытия имеют высокие свойства и могут существенно повысить ресурс деталей, которые используют в условиях интенсивного изнашивания.

Таблица 1. Характеристики газотермических покрытий.

Материал покрытия	Прочность сцепления, $F10^{-7}$, н/м ²	Пористость, %	Микротвердость $H10^{-7}$, н/м ²	Толщина покрытия, мкм
Cr_3C_2-Ni		8–10	1500	350
$Cr_3C_2-Ni-Al$	5,6	5–10	2500	-
$Cr-Ti-Si$	1,2	6–7	700–1050	350
Розовый корунд	1,3–2	3–12	2100	350

3.3. Гранулы с высокой каталитической активностью

Метод СВС-металлургии с последующей химической активацией был использован для создания новых каталитических материалов – полиметаллических сплава $Ni-Co-Fe-Mn-Al$ с высокоразвитой поверхностной структурой Ренея. Эти катализаторы показали высокую эффективность для решения экологической задачи по нейтрализации продуктов сгорания углеводородных топлив.

При горении углеводородных топлив образуются экологически вредные примеси: монооксид углерода, различные углеводороды и окислы азота. Для их нейтрализации используют благородные металлы – платину, рутений и палладий. Благородные металлы имеют высокую каталитическую активность, являются эффективными нейтрализаторами, но очень дорогие, поэтому их замена на полиметаллические сплавы при сопоставимой каталитической эффективности является перспективной задачей.

Создание полиметаллических катализаторов проходило в три этапа: 1 этап – автоволновой синтез слитков многокомпонентных интерметаллидов на основе никеля с высоким содержанием Al; 2 этап – получение полиме-

таллических гранул дроблением слитка, 3 этап – выщелачивание Al из сплава и создание высокоактивной скелетной структуры.

После выщелачивания поверхность гранул приобретала уникальную наноразмерную структуру Ренея, рис. 10. Исследование показало высокую каталитическую активность полученных гранул, соизмеримую с активностью платиновых катализаторов. Полная конверсия монооксида углерода и пропана достигалась уже при температуре 300 °С.

На основе разработанных химико-технологических приемов получения новых полиметаллических катализаторов из СВС материалов была изготовлена опытная партия материалов (более 400 кг), сконструированы и изготовлены фильтры каталитической очистки (ФКО) с применением полиметаллических гранул рис. 11. В настоящее время опытная партия ФКО используется в городском хозяйстве Москвы на резервных энергетических дизельных установках, с целью обеспечения экологической нормы выхлопных газов при работе дизель-генераторных установок.

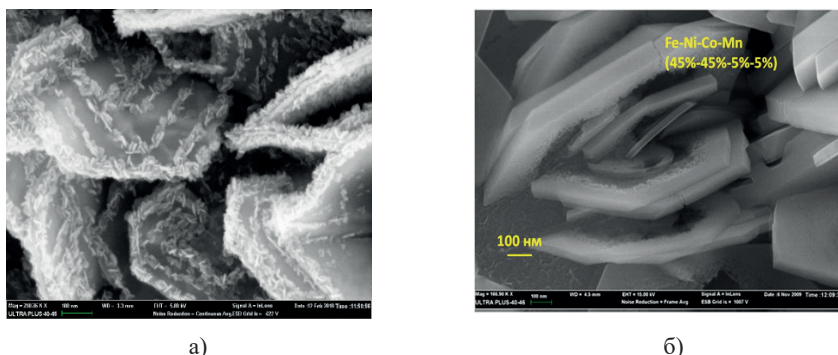


Рис. 10. Микроструктура поверхности частиц катализатора из полиметаллических сплавов (а) Ni-Co-Fe-Mn и (б) Fe-Ni-Co-Mn после выщелачивания Al.

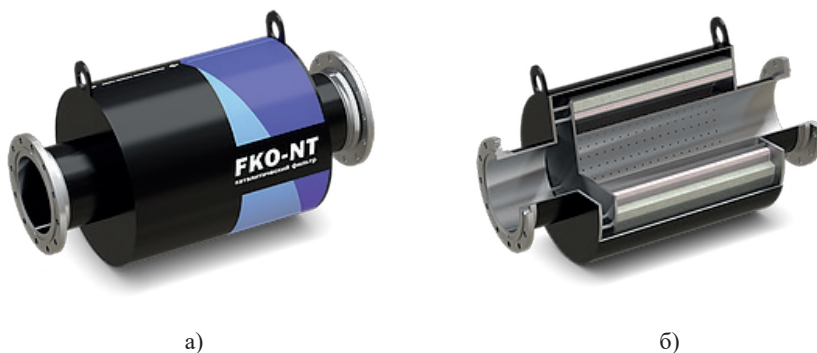


Рис. 11. Внешний вид (а) и внутреннее устройство (в разрезе) ФКО (б) изготовленного с применением гранульных материалов из новых полиметаллических СВС катализаторов.

3.4. Многослойные материалы и литые защитные покрытия.

Метод СВС-наплавки защитных покрытий из твердых безвольфрамовых твердых сплавов был эффективно использован для повышения ресурса де-

талей, работающих в условиях интенсивного трения и износа (лопаток смесителей в производстве огнеупорных кирпичей, долот машин для дорожного строительства и деталей сельскохозяйственных машин для обработки почвы и др.). Наплавленные СВС-покрытия имеют высокую твердость и износостойкость, существенно превышающие эти характеристики промышленных наплавленных покрытий (табл.2.).

Табл.2. Сопоставление ресурса СВС-наплавки и аналога.

Наименование деталей	Материалы наплавленного СВС слоя и аналога	Повышение ресурса
Лопатка смесителя	Cr-Ti-C-Ni-Mo Ст. Г-35	20
Долото	Cr-Ti-C-Fe Сормайт	3–5
Полевая доска	Cr-Ti-C-Fe Сормайт	2,4–2,8
Лемех	Cr-Ti-C-Fe Сормайт	2,7–3,0
Клапан криогенной установки	Cr-Ti-C-Ni-Mo Ст. 4011	15

Испытания различных деталей с СВС-наплавкой в промышленных условиях показали, что их ресурс возрастает от 3–5 до 15–20 раз, табл.2.

3.5. СВС литых, слоевых металлокерамических трубчатых изделий.

В середине 70-х годов создатели СВС-металлургии впервые показали возможность получения литых металлокерамических трубчатых изделий и защитных керамических покрытий на внутренней поверхности металлических труб, используя центробежную СВС-установку осевого типа, которая позволяла проводить синтез литых материалов в условиях прощающего ротора, что обеспечивало воздействие создаваемой перегрузки (центробежного ускорения) на горение и формирование жидких СВС-продуктов. Типовая схема такой установки представлена на рис. 12. После изучения закономерностей синтеза в поле массовых сил и оптимизации процесса синтеза были получены опытные партии образцов различного состава, макро (керметы, слоевые трубы) и микроструктуры. Металлокерамические трубы керметной структуры были испытаны в качестве металлопроводов и показали хорошие результаты, табл. 3.

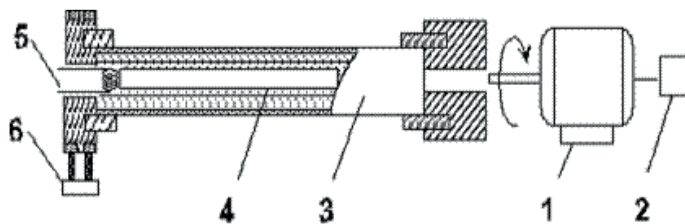


Рис. 12. Схема трубной центробежной СВС-установки, (1) – электрический мотор, (2) – тахометр, (3) – ротор, (4) – СВС-продукт (труба), (5) – поджигающая спираль, (6) – коллектор.

Таблица 3. Результаты испытаний литых керметных металлопроводов из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti--C--Fe}$.

Параметры испытаний	Вид расплава		
	Силумин	Бронза	Чугун
Температура расплава, К	990–1030	1470	1620–1650
Начальный нагрев провода, К	отсутствует	750–780	отсутствует
Время выдержки в расплаве, мин	45	45	5
Количество циклов	12	6	1
Вид разрушений после испытаний	не обнаружено	раковины	не обнаружено

В последние годы ИСМАН совместно с Трубным завод «Строй-Профиль» разработали опытную СВС-технологию получения защитных покрытий в стальных трубах, используя в качестве исходного сырья отходы металлургического производства.

Объектами исследований были выбраны стандартные, промышленно выпускаемые сварные трубы различного типоразмера (диаметром 57 мм, 76 мм и 108 мм и 220 мм.) Для каждого из трех типов труб были определены оптимальные условия нанесения защитных износостойких покрытия из корунда толщиной от 5 до 15 мм, рис. 13.

Сравнительные испытания полученных труб с керамическими покрытиями и без них проводили в специально разработанном в ИСМАН испытательном стенде [22], где через испытываемые образцы в течении многих часов прокачивалась водно-абразивная смесь, состоящая из 17% (объем) воды и 25% корундовых микро гранул. Испытания двухслойных труб с внутренним слоем из литого корунда на стенде показали, что их износостойкость в 20–30 раз выше, чем у стальных труб.

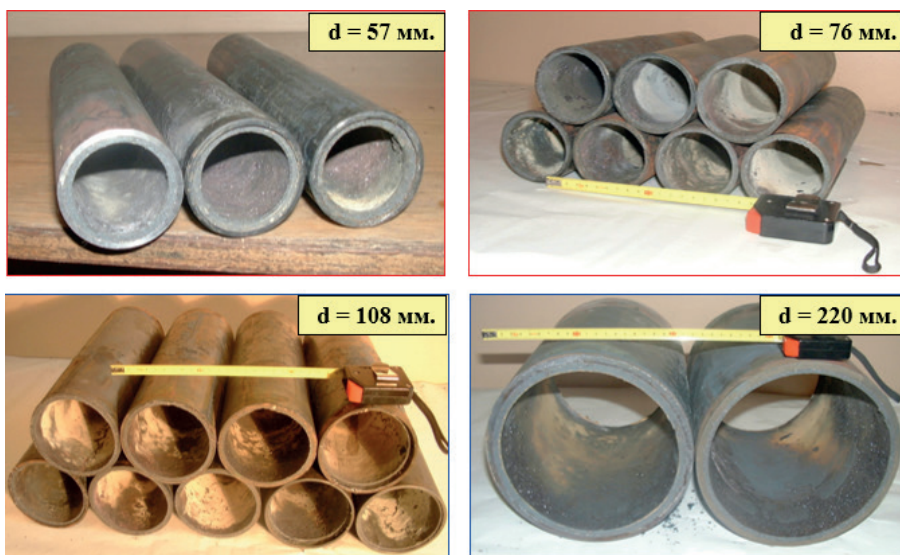


Рис. 13. Внешний вид металлических труб с внутренним керамическим покрытием полученных в центробежной СВС-установке.

Таблица 4. Результаты длительных испытаний трубчатых образцов с керамическим (⊕) покрытием и без покрытия (∅) .

Время испытаний, h	d = 57 мм		d = 76 мм		d = 108 мм	
	Интенсивность износа, Вес %					
	(Ø)	(⊕)	(Ø)	(⊕)	(Ø)	(⊕)
20	6,9	0,8	3,4	0,3	–	–
32	10,7	–	–	–	0,7	0,05
44	14,2	0,9	7,3	0,5	1,1	0,08
68	–	–	–	–	–	–
85	22,7	1,3	–	–	2,4	0,10
126	–	–	16,1	0,9	–	–
146	–	–	19,7	1,1	6,4	0,3
169	33,6	1,4	–	–	–	–
262	38,3	1,9	–	–	–	–
388	41,3	2,0	25,1	1,2	12,9	0,6

3.6. СВС-металлургия литых высокоэнтروпийных сплавов на основе переходных металлов

Многокомпонентное легирование широко используется при разработке многих материалов эксплуатируемых в экстремальных условиях (повышенных температурах и нагрузках), в частности, жаропрочных сплавов на железной и никелевой основе. В последние годы к многокомпонентным сплавам проявляется дополнительный интерес, связанный с обнаружением малоисследованных ранее композиций легирующих элементов и основы, находящихся в эквиатомной концентрации [23, 24]. Неизбежное повышение вклада в образование таких систем со стороны энтропии смешения привело к тому, что их стали называть высокоэнтропийными сплавами (ВЭС), включающими не менее 5 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35 ат. %) [25, 26]. Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке ВЭС приводит к ее существенному искажению. Это способствует структурному упрочнению сплавов и термодинамической стабильности свойств таких материалов. Развитие исследований в направлении изучения природы образования многокомпонентных высокоэнтропийных систем, разработка практически значимых композиций сплавов на их основе, является актуальным для данной отрасли знаний.

В настоящее время имеются фундаментальные основания и результаты экспериментальных исследований, что ВЭС могут демонстрировать необычные физико-механические свойства, существенно расширяющие области применения современных металлических материалов [27-29].

ВЭС при правильном подборе элементов [30, 31] имеют простые кристаллические структуры, демонстрирующие высокую термостабильность, прочность, устойчивость к износу и коррозии [29]. В настоящее время весь спектр таких материалов и их возможных свойств не раскрыты [32]. Большинство исследований ВЭС сосредоточены на выяснении связи микроструктура-свойства. Незначительное внимание уделено изучению и разработке новых мето-

дов получения ВЭС. Однако получение таких многокомпонентных сплавов является сложной научно-технологической задачей. Важнейшим технологическим фактором, обеспечивающим получение полиметаллических ВЭС в твердом состоянии, является высокая степень гомогенизации сплава по химическому составу, а также достаточно высокая скорость охлаждения сплава, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к образованию химических соединений, то есть к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения.

В данном разделе работы для получения литых ВЭС впервые был использован метод получения литых материалов в режиме горения, получивший название «СВС-технология высокотемпературных расплавов» или «СВС-металлургия». Использование высокоэзотермических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры достаточные для получения расплавов продуктов горения (свыше 2500 °С) и как следствие – получение литых продуктов синтеза (в виде слитков).

В рамках данной работы была исследована система Ni–Cr–Co–Fe–Mn–Al_x, где x – (мольная доля Al) варьировали от 0,2 до 2. Остальные компоненты были представлены в равных атомных долях. Расчетный состав исследуемых сплавов представлен в таблице 5.

Таблица 5. Расчетный состав исследуемых сплавов.

Расчетный состав, масс. %	Ni	Cr	Co	Fe	Mn	Al
NiCrCoFeMnAl _{0,2}	20,6	18,2	20,7	19,6	19,3	1,6
NiCrCoFeMnAl _{0,6}	19,9	17,6	20,0	18,9	18,6	5,0
NiCrCoFeMnAl _{1,0}	19,0	17,3	19,1	18,1	17,8	8,7
NiCrCoFeMnAl _{1,2}	18,7	16,5	18,8	17,8	17,5	10,7
NiCrCoFeMnAl _{1,6}	17,8	15,8	17,9	17,0	16,7	14,8
NiCrCoFeMnAl _{2,0}	16,9	15,0	17,0	16,0	15,8	19,3

Синтез проводился с использованием порошковых СВС-систем термитного типа, содержащих оксиды целевых элементов (NiO, Cr₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, MnO₂ и металл восстановитель – Al). Процесс синтеза ВЭС проводили в центробежной СВС-установке [33, 34]. Проведенные серии экспериментов [35-37] позволили выявить, что оптимальной областью для синтеза исследуемых ВЭС в данной системе является 100 – 150g.

Далее все исследуемые составы были синтезированы при 150g и подвернуты всестороннему анализу. Анализ химического состава проб, взятых с различных участков слитка, не выявил заметных различий по концентрации компонентов, отклонения укладывались в интервал погрешности аналитических методов исследований. Следует отметить незначительное отклонение компонентов синтезируемых сплавов от расчетных значений (менее 2 %) за исключением Mn, отклонение которого составляло 6 % (от расчетного значения). В дальнейшем этот недостаток был решён посредством избыточного введения MnO₂ в состав исходной смеси.

Анализ оптимизированных составов образцов выявил, что увеличение концентрации Al в сплаве способствует заметному снижению плотности синтезируемых составов (Рис. 14а) при этом вызывает резкое (более чем в 2 раза) повышение твердости формируемых сплавов (Рис. 14б).

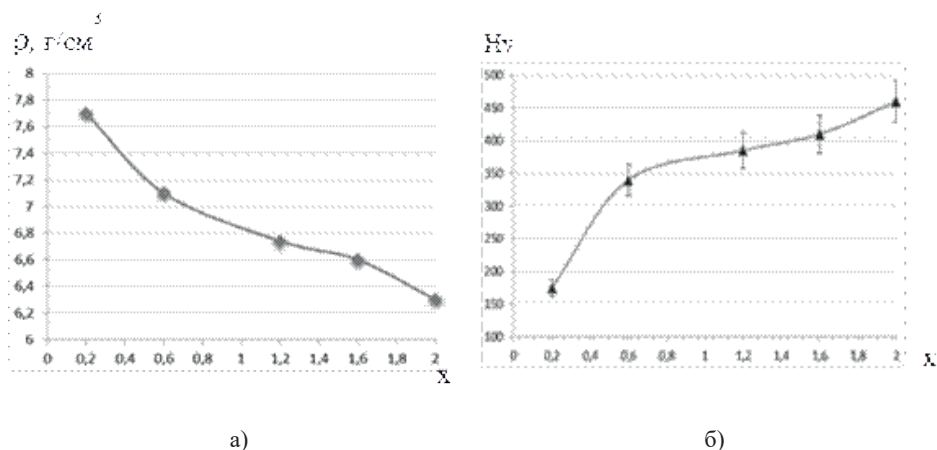


Рис. 14. Влияние концентрации Al на плотность (а) и твердость (б) сплавов.

Такое значительное повышение твердости возможно объяснить формированием «твердых» включений интерметаллидной фазы, что будет показано ниже. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) синтезированных литых ВЭС, полученных в оптимальных гравитационных условиях (150g), показали, что синтезированные сплавы имеют высокую чувствительность к концентрации Al на формирование фазового состава ВЭС (Табл. 6).

Таблица 6. Результаты фазового анализа синтезированных составов ВЭС.

Состав ВЭС, масс. %	ФАЗЫ
NiCrCoFeMnAl _{0,2}	Твердый раствор с ГЦК решёткой
NiCrCoFeMnAl _{0,6}	Твердый раствор с ГЦК решёткой Твердый раствор с ОЦК решёткой β-фаза (NiAl)
NiCrCoFeMnAl _{1,0}	Твердый раствор с ГЦК решёткой Твердый раствор с ОЦК решёткой β-фаза (NiAl)
NiCrCoFeMnAl _{1,2}	Твердый раствор с ГЦК решёткой Твердый раствор с ОЦК решёткой β-фаза (NiAl)
NiCrCoFeMnAl _{1,6}	Твердый раствор с ОЦК решёткой Твердый раствор с ГЦК решёткой β-фаза (NiAl)
NiCrCoFeMnAl _{2,0}	Твердый раствор с ОЦК решёткой β-фаза (NiAl)

Так при низких концентрациях ($x = 0,2$) формируется однофазный продукт состояний из твердого раствора с ГЦК решёткой. Далее ($0,6 \leq x \leq 1,2$) наблюдается формирование трех фазного продукта, состоящего из твердых

растворов с ОЦК и ГЦК решёткой и твердого раствора на основе β -фазы (интерметаллида NiAl). При $x \geq 1,6$ формируется сплав, состоящий из твердого раствора с ОЦК решёткой и интерметаллида NiAl.

Результаты исследования микроструктуры образцов (SEM), полученных сплавов представлены на рис. 15 (а, б, в, г). Кислотное травление рис. 15 (а', б', в', г') поверхности образцов выявило, что сплавы с низким содержанием Al ($x = 0,2$) имеют высокую стойкость к кислотной среде и являются однофазными, что согласуется с данными РФА. Далее при $x \geq 0,6$ сплавы имеют явно выраженную композиционную структуру. Характерный размер дисперсионных выделений составляет 100 – 150 нм. Форма дисперсионных частиц близка к сферической.

Представляло интерес выявить, что формирует матрицу и дисперсионные выделения. Для этого образцы подвергли длительному кислотному травлению (более суток). Результаты анализа состава до и после травления представлены на Рис. 14 (а, б). Анализ данных интегрального химического состава (EDS) позволяет сделать вывод о том, что композиционная структура исследуемых составов формируется из NiAl (удаляемая при кислотном травлении раствором азотной кислоты), а многочисленные округлые наноразмерные выделения формируются из твердого раствора на основе полиметаллического расплава Cr–Fe–Co–Mn. Выявленная структура не описана ранее в литературе и получена впервые.

Получен первый положительный опыт по синтезу литых ВЭС методами СВС-металлургии. Анализ полученных данных позволяет сделать заключение о перспективности одностадийного метода СВС для получения литых металлических материалов на основе нового принципа формирования полиметаллических сплавов ВЭС.

Синтезированные сплавы Ni–Cr–Co–Fe–Mn–Al с высоким содержанием Al (до 15 масс. %) имели композитную структуру с наноразмерными дисперсионными выделениями, что является новым важным результатом для получения объёмных наноструктурных материалов непосредственно в процессе литья [35]. Это может существенно расширить базу методов для формирования новых объёмных наноматериалов и поспособствовать созданию новых образцов техники.

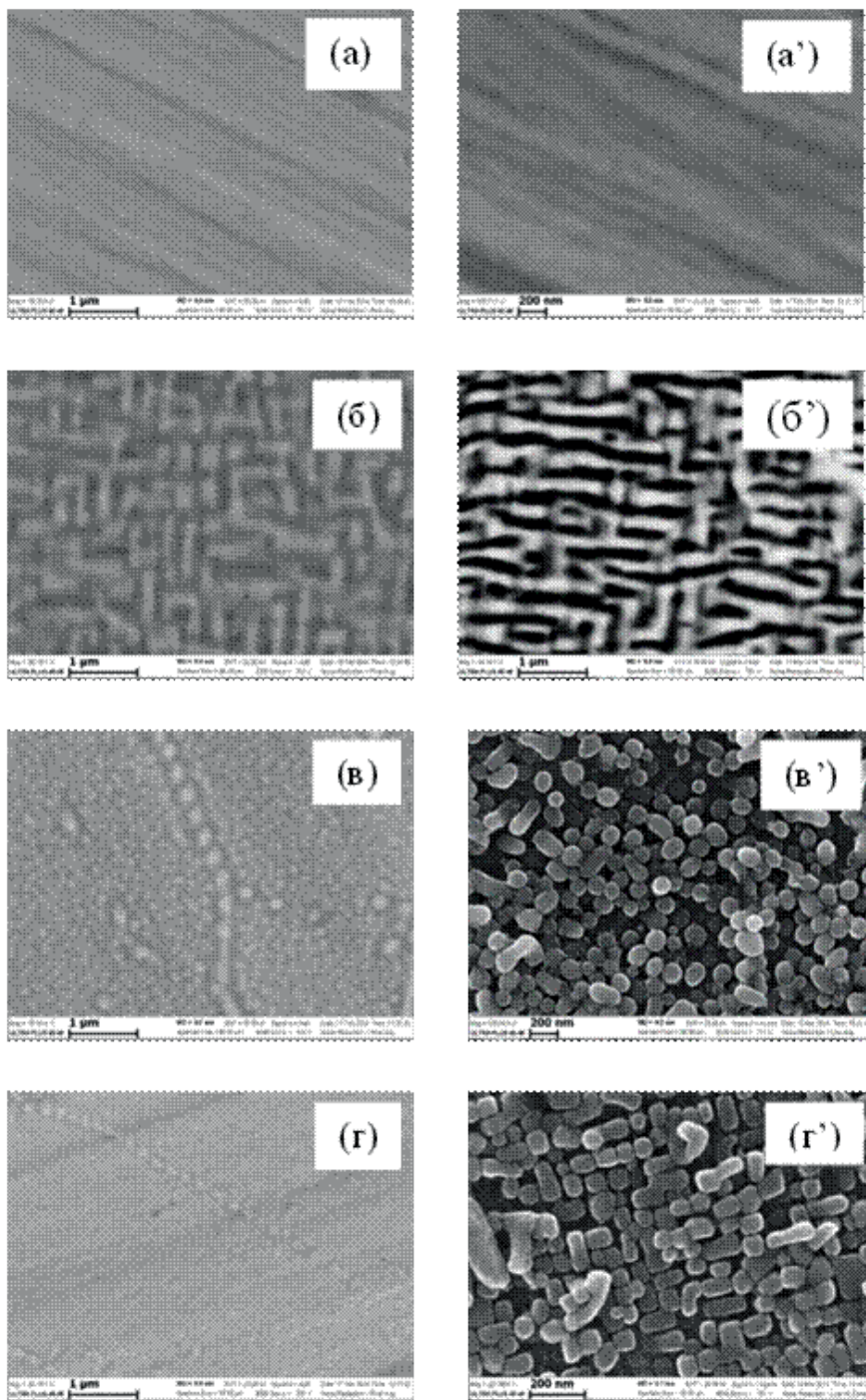
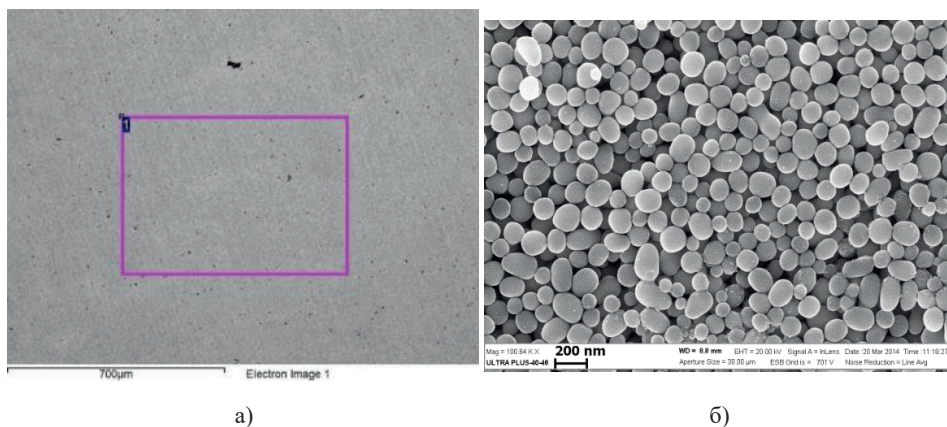


Рис. 15. Результаты исследования микроструктуры (SEM) NiCrCoFeMnAl_x сплавов, где (а, а') $x = 0,2$; (б, б') $x = 0,6$; (в, в') $x = 1,6$; (г, г') $x = 2,0$, до и после травления соответственно.



Spectrum	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Total
S-1	15,0	17,0	13,8	17,2	19,0	18,0	100,0
S-2	1,1	48,7	11,3	31,4	7,5	—	100,0

(в)

Рис. 16. Микроструктура сплава $\text{NiCrCoFeMnAl}_{1,6}$ сплава и результаты анализа (г) состава (EDS), где (а) – до и (б) – после кислотной обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1, с. 120–124.
2. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах. - Изв. АН СССР, "Металлы", № 6, 1980, с. 61–64.
3. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И. Способ получения тугоплавких неорганических материалов. А.С. 617485, З. 2145103 от 26.06.75г. Бюлл. изобр. № 28, 1978. Патент Англии № 1497025, 1978. Патент Франции № 2317253, 1978. Патент Канады № 1058841, 1979. Патент ФРГ № 2628578, 1980. Патент Италии № 1063627, № 1063627, 1985. Патент Австрии № 374160, 1984. Патент Японии № 1294928, 1986.
4. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. Способ получения литых двухслойных труб. А.С. 725326, З. 2511747 от 29.08.77г. Патент США № 4217948, 1980. Патент ФРГ № 2837688, 1978. Патент Франции № 2401771, 1978. Патент Италии № 1104078, 1985.
5. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем. ФГВ, 1983, 3, с. 30–32.
6. Каратасков С.А., Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил. ФГВ, 1985, 6, с. 41–43.
7. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного сплава с металлической основой. Изв. АН СССР, "Металлы", 6, 1988.
8. Д.Т. Бежитадзе, В.И. Юхвид, Г.Ф. Тавадзе, С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. Влияние инертной добавки на закономерности горения в системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Al--SiO}$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Al--Si}$. Сообщения Академии Наук Грузинской ССР, 1986, т. 123, № 2, с. 349–352

9. Д.Т. Бежитадзе, В.И. Юхвид, Г.Ф. Тавадзе, С.С. Мамян, А.Г. Мержанов, Ф.Н. Тавадзе. Закономерности горения системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al}$ при атмосферном давлении. Сообщение Грузинской Академии Наук СССР, 1987, т.125, № 1, с. 97–100.
10. Гедеванишвили Ш.В., Юхвид В.И., Ониашвили Г.Ш. Особенности химического превращения высокоэкзотермической смеси на основе рудных компонентов в волне горения. Инж-физ.ж., 1993, т. 65, №5, с. 613–616.
11. Yukhvid V.I., Kachin A.R. and Zakharov G.V. Centrifugal SHS surfacing of the Refractory Inorganic Materials. Int. J. SHS, 1994, v.3. no. 4, p. 321–332.
12. А.Е.Левашов, А.С.Рогачев, В.И.Юхвид, И.П.Боровинская. Физико-химические и технологические основы Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Москва, ЗАО “Издательство БИНОМ”, 1999, с. 1–173.
13. V. I. Yukhvid. Technology of SHS casting. Proc. «SHS of materials», New-York, Taylor and Francis Inc., 2002, pp. 238-253.
14. В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах, Неорганические материалы. 2005, том 41, № 3, с. 305–313.
15. D.E. Andreev, B.N. Sanin, V.I. Yukhvid, SHS Metallurgy of Titanium Aluminides, Int. J. SHS, 2005, vol.3, no. 3, p. 219–233.
16. Vladimir Yukhvid, Yukhvid Gorshkov, Pavel Miloserdov, Nina Sachkova, Mikhail Alymov, Gert Nolze, Alexander Epishin. Synthesis of molybdenum and niobium mono- and binary silicides by SHS-metallurgy. Advanced engineering materials, 2016, v.18, №11, p. 1230-1235.
17. В.И. Юхвид. Высокотемпературные жидкофазные СВС - процессы: новые направления и задачи. “Цветная металлургия”, 2006, №5, с. 62–78.
18. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Доклады Академии Наук, раздел «Физическая химия». Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Том 419, № 6, с. 775–777, 2008.
19. В.И. Юхвид. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации. ФГВ, 2009, №4, с. 86–92.
20. Патент РФ RU2231418 (2004), заявка 2003113513 (2003), Б.№18, 27.06.2004. Способ получения литого оксидного материала. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Горшков В.А., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.
21. Патент РФ RU2270877 (2006), заявка RU2004126277, 2004. Способ получения литого сплава в режиме горения. Санин В.Н., Деев В.В., Елисеев Ю.С., Мержанов А.Г., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Юхвид В.И.
22. В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид. СВС-металлургия труб с износостойким покрытием с использованием техногенных отходов металлургических производств // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. с. 37-43.
23. Cantor B., Chang ITH., Knight P., Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater. Sci. Eng. A 2004, Vol. 375-377. p. 213-218
24. Otto F., Yang Y., Bei H., George E. P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. Acta Mater. 2013, 61, p.2628-2638.
25. Yeh, J.W.; Chen, S.K.; Lin, S.J.; Gan, J.Y.; Chin, T.S.; Shun, T.T.; Tsau, C.H.; Chang, S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. Adv. Eng. Mater. 2004, 6, p. 299-303.
26. Yeh, J.W. Recent progress in high-entropy alloys. Annales de Chimie Science des Matériaux. 2006, 31, p. 633-648.

27. Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* 61 (2014) p. 1-93.
28. Ming-Hung Tsai. Physical Properties of High Entropy Alloys. *Entropy* 2013, 15, p. 5338-5345.
29. Daniel B. Miracle, Jonathan D. Miller, Oleg N. Senkov, Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tile. Miracle and others. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy* 2014, 16, p. 494-525.
30. Yeh, J.W. Alloy design strategies on high-entropy alloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 2013, 65, p. 1759-1771.
31. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta. Alloy design for high-entropy alloys based on Pettifor map for binary compounds with 1:1 stoichiometry. *Intermetallics*, Vol. 66, 2015, p. 56-66.
32. Z.P. Lu, H. Wang, M.W. Chen, I. Baker, J.W. Yeh, C.T. Liu, T.G. Nieh An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics*, Vol. 66, 2015, p. 67-76.
33. V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov, V. Yuxhvid. Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting-SHS Process. *Open Journal of Metal*, 2013, 3, p. 12-24 (DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003)
34. В. Н. Санин, Д. М. Икорников, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминиды никеля. *Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. с. 35-42.
35. М. И. Алымов, В. И. Юхвид, Д. Е. Андреев, В. Н. Санин. Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа. *Доклады академии наук*, 2015, том 460, № 2, с. 173–176.
36. Margarita Klimova, Nikita Stepanov, Dmitry Shaysultanov, Ruslan Chernichenko, Nikita Yurchenko, Vladimir Sanin and Sergey Zherebtsov. Microstructure and mechanical properties evolution of the Al, C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy during cold rolling. *Materials* 2018, 11, 53; doi:10.3390/ma11010053.
37. Nikolai Kashaev, Volker Ventzke, Nikita Stepanov, Dmitry Shaysultanov, Vladimir Sanin, Sergey Zherebtsov. Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Intermetallics*. May 2018, 96C:63-71, DOI: 10.1016/j.intermet.2018.02.014

ГЛАВА 15

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ СВС

П.М. Бажин, А.М. Столин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, РФ, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, ИСМАН, olimp@ism.ac.ru

DOI: 10.31857/S9785907036383000015

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение и изучение в шестидесятых годах XX века феномена твердофазного горения и создание новой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволило принципиально по-новому подойти к проблемам технологии получения изделий из тугоплавких соединений [1-3]. Появилась возможность разработки новых методов, сочетающих процессы горения с использованием тепла этой реакции и сдвигового пластического деформирования продуктов горения. Методы, обеспечивающие синтез материала и получение изделий в одной установке, обещают перспективу: они экономичны, создают возможность получения изделий нужного профиля и размера с минимальными затратами материала, просты в технологическом плане. Использование этих методов позволяет за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формировать изделие в одну технологическую стадию. Однако, в технологии СВС (равно как и в порошковой металлургии) можно заметить следующий недостаток: в ней не нашли еще должного применения наиболее прогрессивные способы переработки, использующие полезным образом сдвиговую пластическую деформацию материала, такие как экструзия, прокатка, штамповка. Отмеченная негативная особенность порошковой металлургии имеет объективную причину. Порошки тугоплавких материалов - объект особый: чрезвычайно хрупкий и труднодеформируемый. В низкотемпературной области он разрушается под действием механических напряжений без заметной или весьма малой (менее 5%) пластической деформации.

До недавнего времени, пока продуктами СВС были различные порошкообразные материалы, предназначенные для дальнейшей обработки методами порошковой металлургии, достигнутый уровень физико-химического и кинетического понимания сущности СВС представлялся достаточным [4,5]. В течение нескольких десятилетий внимание исследователей сосре-

дотачивалось на изучении весьма сложных структурных механизмов - собственно процессов горения. Была создана новая область науки - структурная макрокинетика (СМК), основной задачей которой, является изучение структуры вещества в ходе химического превращения с учетом процессов тепло- и массообмена [6]. При расширении технологических возможностей СВС для решения задач получения изделий обнаружилась острая необходимость в дополнении уже накопленных знаний знаниями из механики и реологии сплошных и дисперсных сред. В связи с этим возникла настоятельная необходимость создания нового направления СМК - структурной механики и реологии СВС-материалов [7-9]. Реализация любого способа получения изделий базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Поэтому логично было бы совмещение СВС с процессами сдвигового деформирования называть реосинтезом (от греческого «rheo» - течь), а все секреты получения изделий необходимой формы и размеров, и заданной пористости открывать на основе знаний реологического поведения продуктов СВС в высокотемпературной области [10,11].

Практическое использование процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС может происходить в двух направлениях. Первое - «синтетическое», связанное с получением порошков и их соединений. Второе направление связано с получением после СВС полуфабрикатов или готовых изделий. При развитии обоих направлений возникла необходимость в теоретическом анализе тепловых и деформационных процессов в пористых порошковых материалах, что явилось ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного уплотнения и формирования изделий из этих материалов.

В настоящей обзорной статье обсуждаются некоторые перспективные направления использования процессов высокотемпературного сдвигового деформирования для получения методом СВС в одну технологическую стадию материалов и изделий заданного состава и структуры, подводятся итоги того, что сделано на современном этапе развития этого актуального направления. Исследования проводились в специально созданной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИС-МАН) лаборатории пластического деформирования материалов. При изучении особенностей процессов горения в условиях высокотемпературного деформирования весьма эффективным оказалось сочетание экспериментальных, теоретических и технологических методов исследований. Представленная статья имеет концептуальный характер и составлена из авторских текстов статей последних лет, написанных для разных периодических научных журналов.

1. Влияние сдвигового высокотемпературного деформирования на продукты горения

Во время пластической деформации материал претерпевает сильные структурные изменения, измельчение зерен, что повышает его твердость и прочность [12]. Осуществление этого возможно путем использования комбинации деформации сдвига (ДС) и высокого всестороннего давления

(ВД). К примеру, ранее наковальни Бриджмена использовались для изучения деформирования горных пород, имеющих форму диска, которые подвергались деформации кручения в условиях высокого давления с использованием вращающихся наковален [13]. В 1946 году Бриджмен получил Нобелевскую премию по физике за обширные пионерские исследования поведения материалов под высоким давлением сжатия.

В последние два десятилетия процесс кручения под высоким давлением (КВД) становится популярным как один из методов реализации процесса интенсивной пластической деформации (ИПД), который используется для получения материалов с ультрамелкозернистой структурой [14,15]. В наши дни КВД используется как мощный научный инструмент для изучения структурных и мультифункциональных свойств объемных наноструктурированных материалов во многих различных областях науки и техники, включая физику, химию, геологию, космологию, биологию, материаловедение, трибологию и т.д.

Н.С. Ениколопов и его сотрудники исследовали ряд химических процессов в условиях деформации сдвига (ДС) и высокого давления (ВД). Ценная экспериментальная информация была получена ими на наковальнях Бриджмена [16], реализующих высокие давления до 50 кбар в сочетании со сдвиговым деформированием (соответствующие скорости деформаций составляли 1-5 сек⁻¹). Идеи Н.С. Ениколопова при изучении полимеризации на наковальнях Бриджмена оказались весьма плодотворными и позволили решить ряд фундаментальных проблем, связанных с механизмом влияния ДС+ВД на химические процессы. Эти работы являются весьма актуальными и для технологий СВС. Можно представить разные направления:

- 1) изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенностей формирования структуры в условиях ДС+ВД;

- 2) разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию со сдвигом в СВС-процессах.

Идея использования совместного действия сдвигового деформирования (ДС) и высокого давления (ВД) в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения порошков тугоплавких бескислородных соединений впервые реализована в так называемом процессе СВС-измельчения, разработанном в ИСМАНе [17]. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе синтеза продукты горения измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза. Эта трудоемкая технологическая операция, осуществляемая в шаровых мельницах и атриторах, требует больших усилий ввиду высокой твердости материалов, порошок при этом загрязняется металлом. Обнадеживающие результаты по изучению не только этого процесса, но и его продуктов, показали перспективность развития указанных выше направлений исследований в этой новой области СВС.

В статьях [18-20] представлены результаты экспериментального исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков

карбида титана и дисилицида молибдена в условиях сочетания давления с высокотемпературным сдвиговым деформированием. Предложены две модификации установок открытого и закрытого типов, реализующие эти условия. Одну из них можно отнести к открытому типу реактора (реактор вытеснения), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор смешения). Предложенные установки и методики можно использовать для исследования влияния сдвигового деформирования и давления на процессы горения и структурообразования материалов. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу при синтезе, можно существенным образом влиять на размер зерна, морфологию и взаимное расположение зерен во всем объеме. Изучено влияние на процесс всех технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, на процесс СВС в условиях давления со сдвигом. Опираясь на полученные результаты, можно представить себе перспективы, способы и области применения предложенных установок и методик для решения проблемы измельчения продуктов СВС, которые обычно получают в виде спека, обладающего большой прочностью. Практическая возможность проведения технологического процесса СВС в условиях воздействия давления со сдвигом позволяет реализовать синтез тугоплавких металлов и измельчение не успевших остыть до комнатной температуры продуктов реакции в одном технологическом цикле.

Давление со сдвигом можно рассматривать, как основу для создания методики экспериментального исследования новых процессов СВС, которые до сих пор оставались малоизученными, что будет способствовать развитию и созданию новых передовых технологий получения неорганических материалов.

На рис. 1 приведен характерный вид синтезированного порошка TiC, полученного в различных условиях. После СВС без приложения сдвигового деформирования, синтезированный материал представляет спекы размерами более 1 см и для их последующего размола требуются большие усилия.

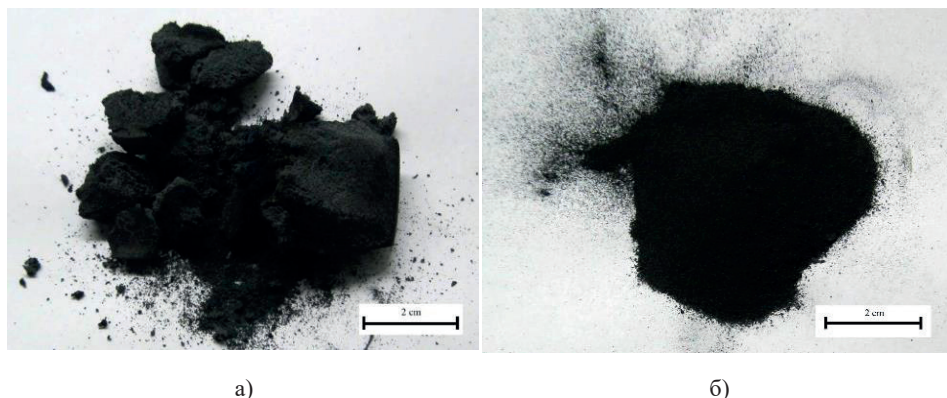


Рис. 1. Фото синтезированного порошка TiC, полученного методом: а – СВС, б – СВС со сдвиговым деформированием.

Экспериментально установлено, что общая масса измельченного порошка, полученного в реакторах обоих типов, с течением времени увеличивается, однако в условиях эксперимента имеет место тенденция к насыщению (запределению) выхода продукта и можно указать его предельный выход порошка:

$$\Delta M = m_{\text{пор}} / m_{\text{исх}}$$

где ΔM – измельченная масса продуктов, %;

$m_{\text{пор}}$ – масса измельченного порошка дисперсностью менее 1 мм без учета спеков и агломератов, г;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходной засыпки (заготовки), г.

Большое влияние на выход продукта имеет время задержки, при котором осуществляют сдвиговое деформирование синтезированного материала, согласно временной шкале на рис. 2.



Рис. 2. Временная шкала эксперимента. t_r – время прохождения волны горения, $t_з$ – время задержки перед сдвиговым деформированием, t_d – время сдвигового деформирования синтезируемого материала.

На рис. 3 представлена зависимость выхода измельченного продукта от давления подачи, полученная в реакторе открытого типа. Представленная зависимость относится к экспериментам с исходными заготовками диаметром 20 мм (1) и 25 мм (2). Время задержки после прохождения волны горения в данных экспериментах $t_з=0$. Как следует из рисунка, зависимость имеет экстремальный характер. При низких давлениях подачи выход продукта мал. С увеличением давления выход растет, однако по достижении некоторой величины (около 6 кг/см²) с дальнейшим ростом давления подачи происходит резкое уменьшение выхода продукта. Влияние P носит двоякий характер. С одной стороны, P определяет производительность при транспорте измельченного материала, и с этой точки зрения выгодно его большее значение. С другой стороны, давление подачи влияет на уплотнение материала, при этом интенсифицируется процесс спекания, что приводит к увеличению прочности структурного каркаса и уменьшению выхода продукта.

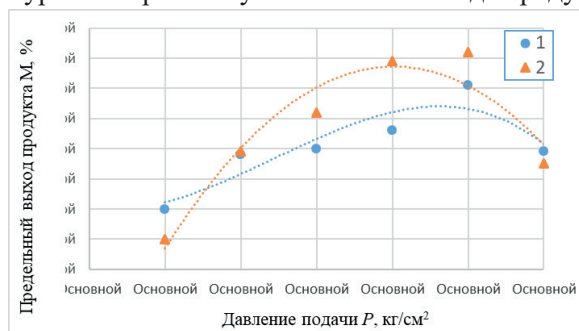


Рис. 3. Зависимость предельного выхода продукта от давления подачи: 1 – диаметр исходной заготовки 25 мм, 2 – диаметр исходной заготовки 20 мм.

В реакторе закрытого типа экспериментально показано, что конкуренция механизмов спекания на фоне остывания продуктов горения обуславливает немонотонный характер зависимости измельченной массы продуктов от времени задержки перед приложением механических воздействий. К примеру, на рис.4 приведена такая зависимость при частоте вращения ротора 240 об/мин. Установлено, что после СВС без сдвигового деформирования, синтезированный материал состоит практически из спека, а измельченная масса размерами частиц (d) менее 1 мм составляет не более 5-6%. При приложении механических нагрузок после СВС агломерированных частиц дисперсностью $d > 1$ мм становится менее 10%, при этом время задержки перед приложением механических воздействий оказывает сильное влияние на выход порошка с дисперсностью $d < 630$ мкм. Полученную зависимость можно объяснить следующим образом. В оптимальных условиях ход пост-процессов (спекание, уплотнение, остывание) должен обеспечить минимальную прочность материала, благоприятную для его измельчения. При увеличении времени задержки t_z , либо без механических воздействий, материал может приобрести такую прочность, что его измельчение окажется в последующем затруднительным. Таким образом, одним из ключевых вопросов проведения СВС-процесса в условиях механических воздействий является выбор оптимального времени задержки, при котором при прочих равных условиях происходит максимальный выход измельченного порошка, а также, что не менее важно, должно проходить более полное фазообразование.

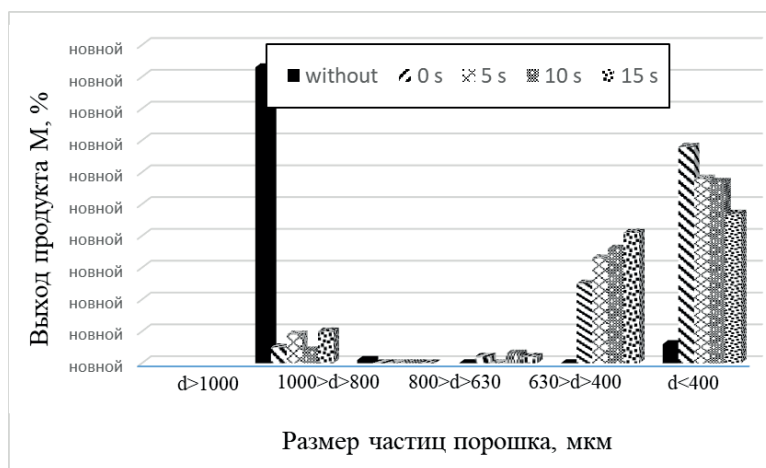


Рис. 4. Зависимость выхода измельченного продукта от времени задержки перед приложением сдвигового деформирования.

Как правило, через некоторое время после синтеза и начала измельчения СВС-продукт оказывает сопротивление сдвиговым нагрузкам, скорость измельчения падает, а через некоторое время измельчить остаток в пределах возможностей установки не представляется возможным. В то же время, подбирая специальным образом технологические и конструктивные параметры процесса СВС со сдвиговым деформированием (частота вращения ротора,

тип ротора, теплоизоляция синтезированного СВС-материала и т.д.), удавалось измельчить продукт полностью ($d < 630$ мкм) до того, как он успевал приобрести чрезмерную прочность.

Условия проведения СВС с высокотемпературным деформированием позволяют регулировать фазовый состав синтезируемого материала. На примере синтеза материалов насыпной плотности на основе дисилицида молибдена показано, что наибольшее содержание основной фазы – MoSi_2 (84%) содержится в материале, подверженном механическим воздействиям (табл.1). При этом при увеличении времени задержки с 5 до 10 с увеличивается доля MoSi_2 до 87% и снижается доля исходных компонент, при этом низший силицид Mo_5Si_3 и оксиды не образуются. При СВС без этих воздействий в синтезируемом материале MoSi_2 содержится в количестве 68%. По сравнению с предыдущими образцами исходного порошка в синтезированном материале больше: 15% молибдена и 6% кремния, также присутствует 4% низшего силицида Mo_5Si_3 . Таким образом, при механическом воздействии на синтезируемый материал его фазообразование протекает более полно, по сравнению с материалом полученном при СВС без механических воздействий. Из полученных результатов видно, что прикладывать механические воздействия необходимо при определенном времени задержки, что приводит к более полному фазообразованию синтезированного материала.

Таблица 1. Содержание фаз в синтезированных материалах, масс. долей, %.

Варианты синтеза	MoSi_2	Mo	Si	SiO_2	Mo_5Si_3
СВС без сдвигового деформирования	68	15	6	7	4
СВС со сдвиговым деформированием ($t_z = 0$ с)	62	26	10	-	2
СВС со сдвиговым деформированием ($t_z = 5$ с)	84	12	4	-	-
СВС со сдвиговым деформированием ($t_z = 10$ с)	87	11	2	-	-

На рис. 5 приведена морфология синтезированного порошка. Механические воздействия выступают как кинетический фактор, оказывая влияние на структурообразование, изменение размера зерен и их морфологию. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу, удастся влиять на морфологию получаемого порошка. После СВС полученные агломерированные частицы имеют осколочный вид. Механические воздействия приводят к тому, что синтезированный материал приобретает более округлую форму, при этом размер зерна существенно уменьшается.

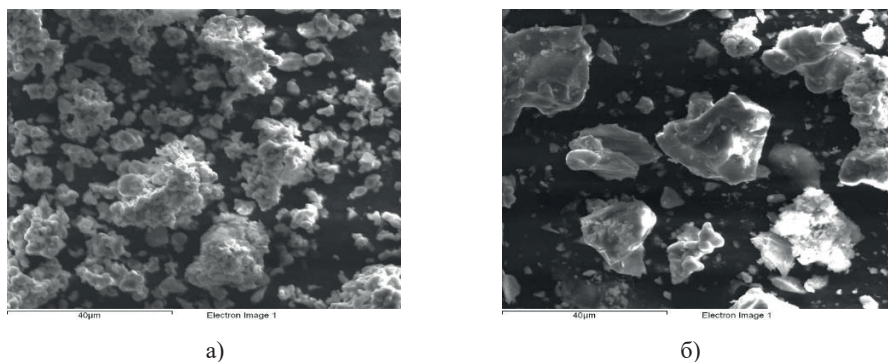


Рис. 5. Морфология синтезированного порошка: а – СВС без сдвигового деформирования; б – СВС со сдвиговым деформированием.

Таким образом, новые технологические методы получения тугоплавких бескислородных материалов, основанные на воздействии давления со сдвигом на продукты горения, находящиеся в горячем состоянии, сулят большую экономию энергии, позволяют влиять на структуру порошков и их свойства. Создание теоретических основ влияния давления со сдвигом на СВС-процессы требует развития следующих направлений:

- изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенностей формирования структуры в условиях приложения сдвига и давления;
- механохимическое регулирование скорости и температуры горения СВС-составов;
- разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию сдвига и давление в СВС-процессах;
- использование методов СВС, основанных на воздействии давления и сдвига, для получения новых неорганических материалов и изделий из них.

2. Получение длинномерных изделий методом СВС-экструзии

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий в одну технологическую стадию из продуктов горения. В связи с этой проблемой возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то неизбежно это скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. На наш взгляд, только такой комплексный междисциплинарный подход обеспечит будущее СВС-изделий. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

В 1984 году по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке нового технологического процесса СВС-экструзии [21-23]. Сущность СВС-экструзии заключается в проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза целевого продукта с последующим экструдированием горячего синтезированного материала через формующую матрицу (рис. 6).

При реализации СВС-экструзии важно решить следующие две технологические задачи: не только получить из порошков беспористый материал, т.е. уплотнить его (это главная задача СВС-прессования), но и сформовать изделие из уплотненного материала (главная задача СВС-экструзии). Отметим, что для СВС-прессования характерно объемное сжатие материала, а СВС-экструзия обеспечивает сдвиговое деформирование материала за счет реодинамического процесса выдавливания материала через формующую матрицу.

Подчеркнем, что компактирование и формование продуктов горения должно происходить в области высоких температур. Для этого в процессах СВС реализуются все предпосылки: тугоплавкий материал синтезируется быстро (секунды, минуты) и с таким внутренним тепловыделением (а не внешним нагревом), что материал переводится в пластическое состояние. Эти обстоятельства позволяют объединить в едином цикле синтез материала и получение изделий из него. Однако не любой способ уплотнения и формования материала хорош. Сейчас уже накоплено достаточно фактов для того, чтобы сделать вывод о ведущей роли сдвиговых высокотемпературных деформационных процессов в контактных явлениях, обуславливающих взаимодействие частиц при формовании материала и получении готового изделия.

Многочисленные исследования выполнены в направлении оптимизации режимов СВС-экструзии и схем проведения экспериментов [24-26]. В частности, была опробована схема процесса, реализующая сложный сдвиг – совмещение поступательного и вращательного движения материала. Значительное место в этих работах занимает разработка специального оборудования для этого метода. При создании установки для СВС-экструзии был использован серийный гидравлический пресс, реконструкция которого позволила расширить диапазон рабочих скоростей ползуна.

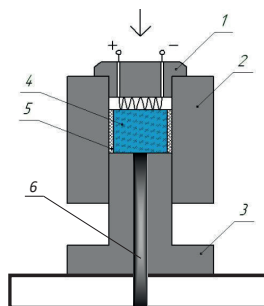


Рис. 6. Схема СВС-экструзии:

1 – иницирующее устройство, 2,3- элементы пресс-формы, 4 – исходная шихтовая заготовка, 5 – теплоизоляционная оболочка, 6 – экструдированный стержень.

Пресс снабжен блоком автоматического управления, с помощью которого задаются временные параметры процесса: время инициирования, задержки прессования и выдержки под давлением. Для определения оптимальных силовых и скоростных условий экструзии необходима регистрация параметров процесса. С этой целью установка снабжена системой измерения давления и перемещения ползуна пресса. Оборудование для СВС-экструзии совершенствовалось с целью повышения его производительности и функциональных возможностей, а также улучшения качества получаемых изделий. Созданы устройства, обеспечивающие регулируемый нагрев исходной шихтовой заготовки и формирующей матрицы. Опробована схема процесса, реализующая сложный сдвиг в материале – совмещение поступательного и вращательного движения. Это позволило получать изделия сложного профиля, в том числе винтовые твердосплавные заготовки режущего инструмента – сверл, фрез и т.д. Результаты работы в этом направлении отражены в ряде патентов [21,22,27-30].

Одним из основных вопросов при разработке СВС-экструзии являлся выбор объектов исследований. В результате обобщения имеющихся экспериментальных данных было сформулировано основное условие, определяющее способность продуктов горения к экструдированию. Оно заключается в том, что при СВС-экструзии материал должен содержать достаточное количество пластичной фазы, обеспечивающей возможность сдвигового деформирования всего объема синтезированного материала.

Первоначально наиболее распространенными объектами исследования были синтетические твердые инструментальные материалы [21,22,26], содержащие износостойкую составляющую (TiC , TiB , TiB_2 , Cr_3C_2 , TaC и др.) и связующий металл или сплав (Ni , Co , Ti , сталь и др.). Пластичность такого рода материалов обусловлена именно наличием металлической связки, которая при достаточно высоких температурах играет роль смазки, облегчающая скольжение частиц твердой основы. При этом возможно деформирование этого материала как вязкопластичного тела и, как следствие, формование из него изделия. Пластическое деформирование продуктов горения происходит в определенном температурном интервале переработки. Для большого круга металлокерамических материалов и сплавов этот диапазон определяется разностью температур горения и «живучести». Отметим, что температура «живучести» является условной технологической характеристикой и соответствует температуре, выше которой материал обладает способностью к пластическому деформированию, а ниже – затвердевает. Специальные исследования показали, что температура живучести композиционных материалов составляет 0,7-0,9 от температуры плавления металлической связки, а не твердой основы. Конечно, выполнимость этого условия зависит и от содержания связки. Так, например, для системы TiC - Ni содержание 20% Ni можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей экструдированность материала [26].

Для длинномерных стержней, полученных из материалов марки СТИМ, характерна композитная структура – хрупкие твердосплавные частицы расположены в вязкой металлической матрице. Эти материалы имеют твердость 80 - 95 HRA, плотность 3,5 - 5,5 г/см³ и средний размер зерна 1-5 мкм.

К примеру, образцы из материала на основе TiC-Ni (СТИМ-2/30Н) состоят из округлых карбидных зерен карбида титана, расположенных в металлической матрице (никелевой). Было установлено значительное уменьшение размера зерна от центра к периферии (рис. 7). Количественно происходит уменьшение размера зерна TiC от 3-5 мкм (в центре) до 1-3 мкм на поверхности. Такое измельчение зерна происходит в результате быстрого остывания поверхностных слоев экструдированного образца и особенностей напряженного состояния материала при сдвиговом деформировании в ходе процесса выдавливания.

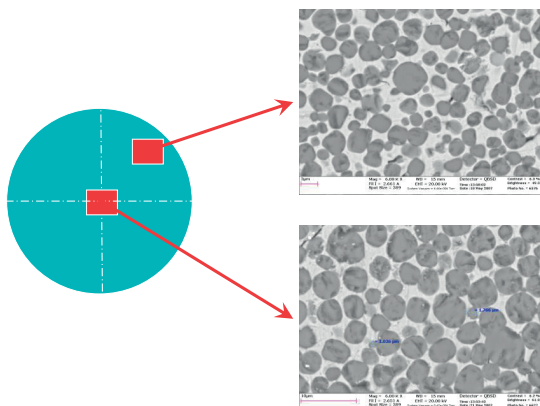


Рис. 7. Характерная микроструктура экструдированных образцов, марки СТИМ-2/30Н.

Перспективным представляется получение изделий из керамики с наноразмерными структурными составляющими в условиях СВС-экструзии. Отметим, что при СВС-экструзии структурообразование материала происходит в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования. Именно эта особенность метода привлекает внимание к СВС-экструзии как к процессу, в котором проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000 °С) и при сравнительно невысоких давлениях ($P < 50$ МПа). Характерный температурный диапазон формования материала в процессе СВС-экструзии весьма широк: от температуры горения (2000-3500 °С) до температуры кристаллизации материала, поэтому этот метод следует отнести к горячим методам обработки давлением ($T > 0.5 T_{пл}$). Однако, сами условия проведения процесса необычны: высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до $2 \cdot 10^4$ град/с), кратковременность процесса формования изделия (1-10 с). Вследствие потерь тепла в окружающую среду образец быстро остывает до температуры окружающей среды, обычно, за время порядка 10-100 с (чем больше образец и меньше теплопотери, тем дольше происходит остывание). Все это обуславливает принципиальные различия в механизмах и кинетики структурообразования.

Перечисленные особенности процесса СВС-экструзии создают благоприятные предпосылки для получения плотных наноструктурных матери-

алов из порошков неорганических соединений. Однако для их реализации необходимо предъявить определенные требования как к специальному оборудованию исходного объекта (плотности шихтовой заготовки и ее исходного состава), так и к выбору условий синтеза продуктов в процессе горения, их уплотнения и формования изделий методом СВС-экструзии.

Заметим, что измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций и высоких давлений нашло широкое применение в методах интенсивной пластической деформации (кручение под высоким давлением и равноканального углового прессования) [31,32]. Однако эти методы не рассматривают обширные классы тугоплавких неорганических материалов. Метод СВС-экструзии позволяет распространить применение температурных и механических воздействий на керамические материалы, к которым методы ИПД не применялись. Если дополнительно учесть, что технологический процесс получения изделий в методе СВС-экструзии происходит за десятки секунд в одну технологическую стадию без внешнего нагрева материала, то можно сделать вывод о преимуществах и перспективности выбранного направления технологических исследований.

Впервые в работе [33] показана возможность получения длинномерных изделий методом СВС-экструзии с наноразмерной структурой из композитной керамики, содержащей износостойкую составляющую и диоксид титана (без металлической связки). Показано, что получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала $\text{TiC-TiB-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонент в сочетании со сдвиговым пластическим деформированием в условиях СВС-экструзии. Установлено, что в ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации (до 98%) и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Из-за различных скоростей кристаллизации этих фаз образованные наноразмерные оксидные зерна окружают более крупные микроразмерные зерна тугоплавких составляющих (карбидные и боридные зерна), которые препятствуют их укрупнению. Конечный размер зерен в структуре зависит от температуры, плотности и напряженно-деформированного состояния материала [34]. На рис. 8 приведена характерная микроструктура полученных образцов двумя методами: СВС-прессованием и СВС-экструзией. При СВС-экструзии (рис. 8а) сформировалась микроструктура, в которой эвтектические колонны $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ имеют толщину до 100 нм и длину 2-3 мкм. При СВС-прессовании (рис. 8б) формируется более крупнодисперсная микроструктура, в которой толщина колонн $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ более 200 нм и длина 4-10 мкм. Полученные результаты показывают о существенной роли сдвигового высокотемпературного деформирования при формировании наноразмерной структуры.

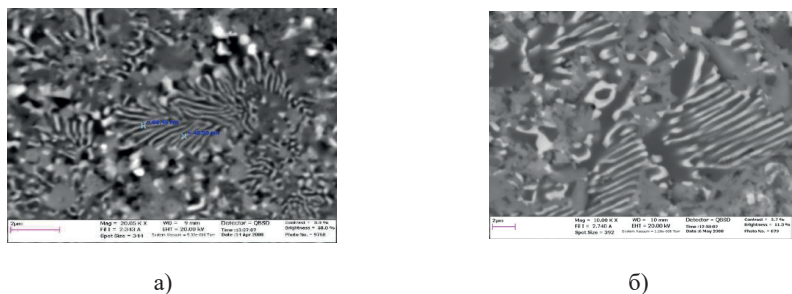


Рис. 8. Микроструктура керамического композита, полученного методом: а) СВС-экструзии, б) СВС-прессования.

Измеренная микротвердость полученных керамических материалов по Виккерсу при нагрузке 100 Н в разных точках по длине (5 замеров) и сечению (4 замера) образца, которая составляет 1800-2100 кг/мм². Важно отметить, что разброс по значениям микротвердости мал (не превышает 10%), что указывает на равномерное распределение структурных составляющих материала по объему [35]. Следует отметить, что полученные композитные керамические наноструктурные материалы имеют значения микротвердости на уровне специальных марок твердых сплавов и режущей керамики (табл. 2).

В работах [36-38] приведены результаты исследований при получении длинномерных стержней из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. Такие соединения обладают весьма специфическими свойствами, и, подобно металлам, показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам.

Таблица 2. Микротвердость материалов, измеренная по Виккерсу при нагрузке 100Н.

Материал	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
Быстрорежущая сталь (P18, P9, P6M5)	750-800
Торговые марки металлокерамических твердых сплавов (BK8, BK6, T15K6)	1200-1900
Специальные марки твердых сплавов (TT20K9, TT7K12)	1600-2300 (до 3200)
Режущая керамика (TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃)	1500-2200 (до 2800)
Керамический композит TiC-TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (СВС-прессование)	600-1100
Керамический композит TiC-TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (СВС-экструзия)	1800-2100

Таблица 3. Фазовый состав экструдированных материалов, масс. %.

Исходный состав	Содержание исходных компонент, масс.%			Фазовый состав СВС-электродов, масс.%			
	Ti	Al	C	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₂ AlC	TiC	TiAl ₃
1	71,1	20	8,9	48-54	27-32	15-20	-
2	68,6	25,7	5,7	-	80-85	-	15-20
3	73	15	12	88-95	-	1-2	4-10

Подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Методом СВС-экструзии были получены стержни из материалов на основе Ti-Al-C длиной до 350 мм, диаметром 2-10 мм и пористостью 2-16 %. Полученные образцы состоят из МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , карбидных зерен и интерметаллида $TiAl_3$ (табл. 3). Отметим, что, варьируя процентное содержание исходных компонент смеси и технологические параметры процесса, возможно регулировать фазовым составом конечном продукте.

На рис. 9 приведена характерная микроструктура полученных стержней из материалов на основе МАХ-фазы. Она представлена в виде характерных вытянутых пластинчатых зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и/или Ti_2AlC , расположенных в матрице из алюминидов титана.

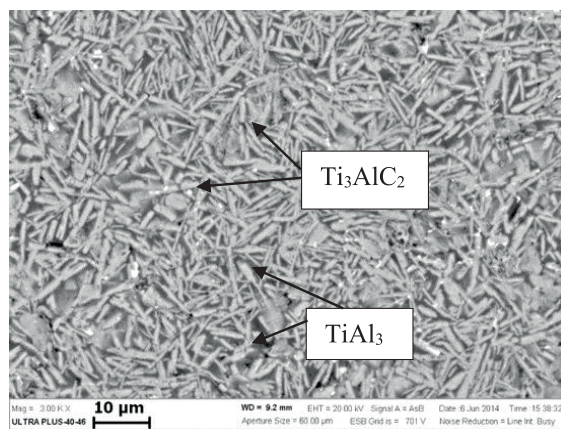


Рис. 9. Характерный вид микроструктуры полученных длинномерных образцов из материалов на основе МАХ-фазы.

К примеру, были проведены испытания полученных образцов из материалов на основе МАХ-фазы на стойкость к окислению при температуре 950°C в течение 10 ч [38]. Проведенные исследования показывают, что характер окисления полученных материалов аналогичен для окисления жаропрочных сплавов, при этом скорость окисления находится на уровне 0,8-6,41 г/м²·ч.

Эксперименты по СВС-экструзии интерметаллидных составов TiC-TiNi, TiC-NiAl, TiC-Ni₃Al проводили в широком диапазоне соотношений TiC/TiNi, TiC/NiAl, TiC/Ni₃Al. При малом содержании связки (<10%) экструзия неосуществима из-за недостаточной пластичности материала. При содержании связки от 10 до 80% выдавливание происходит в нормальном режиме, т.е. продукт формируется в виде компактных стержней [25]. Увеличивая содержание связки TiNi до 100%, выдавливание материала прекращается из-за недостаточной температуры горения состава, которая оказывается ниже температуры «живучести». Для материалов на основе алюминидов никеля (NiAl и Ni₃Al) способность к формированию компактных длинномерных стержней сохраняется. Однако такие материалы склонны к хрупкому разрушению. С целью улучшения механических свойств интерметаллидов

обычно используют направленное легирование (в частности молибденом). Согласно существующим представлениям, низкая прочность алюминидов никеля обусловлена слабой когезионной прочностью границ зерен. Одновременное присутствие в синтезируемом материале интерметаллида (связки) и твердосплавных зерен карбида титана увеличивает прочность материала [24]. Исследование прочности полученных материалов при температурах 25, 600, 800°C показало, что для всех материалов прочность на изгиб возрастает при 600°C на 15-30% по сравнению с комнатной температурой. Такую аномальную температурную зависимость можно объяснить уменьшением остаточных термоупругих напряжений и, предположительно, снижением анизотропии коэффициентов термического расширения. При 800°C наблюдалась пластическая деформация образцов.

Основные приемы получения изделий методом СВС-экструзии можно представить следующим образом:

1. Выбор исходного состава шихтовой заготовки, обеспечивающего при синтезе продуктов горения заданный состав и эксплуатационные свойства готовых изделий.

2. Регулирование температуры горения материала за счет выбора условий синтеза продуктов в процессе горения, их последующего уплотнения и формования.

3. Регулирование величиной деформации за счет выбора конструктивных особенностей пресс-формы и оснастки, а также за счет регулирования технологических параметров процесса СВС-экструзии: давления прессования, скорости плунжера прессы и времени нахождения синтезированного материала в зоне деформации.

4. Исследование реологических свойств исходного порошкового материала, нахождение требуемых значений давления предварительного прессования, обеспечивающих оптимальные значения плотности шихтовой заготовки из одного опыта.

5. Определение формуемости продуктов горения с целью прогноза и рекомендаций для проведения последующей СВС-экструзии.

6. Математическое моделирование – один из самых эффективных методов оптимизации технологических режимов в неоднозначных ситуациях.

7. Анализ полученных предварительных результатов, оптимизация технологических и конструктивных параметров СВС-экструзии.

Одной из важных областей приложения метода СВС-экструзии являются многофункциональные электродные материалы для электроискрового легирования (ЭИЛ) [38-41] и электродуговой наплавки [42,43]. Эти методы широко применяются для создания защитных покрытий на металлических и неметаллических материалах, деталях и инструментах, подвергающихся износу и агрессивному воздействию окружающей среды. Подбирая соответствующим образом компоненты твердой основы, связки и легирующих добавок, варьируя технологическими параметрами процесса СВС-экструзии, можно получать электродные композиционные и керамические материалы с требуемым набором свойств. Начиная с 80-х г. прошлого века, велась работа по нанесению защитных покрытий СВС-электродами и производилась передача на производство обработанных деталей и инструмента (сверла, мет-

чики, фрезы, ножи, резцы и др.). Испытанный инструмент продемонстрировал увеличение ресурса работы от 1,5 до 10 раз по сравнению с используемым в производстве. Учитывая временные затраты на смену вышедшего из работы инструмента (в большинстве случаев это приводит к остановке всей технологической цепочки изготовления конкретных изделий) становятся перспективными методы ЭИЛ и ЭДН для нанесения защитных покрытий СВС-электродами, увеличивая тем самым производительность изготовления этих изделий. На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 различных составов электродных материалов и различного функционального назначения. Защитные покрытия, полученные из этих электродов, являются многофункциональными: повышают износостойкость, коррозионную стойкость и жаропрочность обрабатываемых деталей. Варьированием составом исходного СВС-электрода, технологическими параметрами процессов возможно регулировать толщину легированного слоя при ЭИЛ в интервале 5-150 мкм, при ЭДН – 0,5-3 мм, шероховатостью поверхности в интервале Rz 10-160. Установлено, что процессы ЭИЛ и ЭДН сопровождаются диффузионным взаимодействием материалов электрода и подложки в пограничном слое. Происходит проникновение частиц материала электрода в стальную подложку на глубину до 30 мкм. Происходит и обратная диффузия железа в материал покрытия. Взаимная диффузия компонентов покрытия и стальной подложки обуславливает их высокую адгезионную прочность, что положительным образом сказывается при работе обработанной детали или инструмента в экстремальных условиях абразивного изнашивания.

3. Получение плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия

Наиболее широкое распространение в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), в других организациях страны и за рубежом нашел метод СВС-прессования. Для реализации этого процесса у нас в стране наиболее широко применяются специализированные гидравлические прессы оренбургского завода «Гидропресс» усилием 1600 кН для малогабаритных заготовок, размер которых не превышает 100 мм и уникальный гидравлический пресс усилием 200 МН Новокраматорского машиностроительного завода (в единственном числе) для крупногабаритных заготовок, размер которых более 100 мм. Метод СВС-прессования, разрабатываемый с 1975 года, использовался при получении изделий различного функционального назначения (режущих пластин, электродов для электроискрового легирования и наплавки, штампов, мишеней для магнетронного и катодного распыления и т.д.) из компактных, низкопористых или беспористых материалов на основе сложных карбидов, силицидов, боридов, карбонитридов и других композиционных материалов. Низкая пористость продуктов горения в методе СВС-прессования обеспечивается воздействием на них высокого давления. Спрессованное тело при уплотнении существенно меняет свою структуру и приобретает нужные физико-механические свойства. Преимущество СВС-прессования перед методами порошковой металлургии, в частности, горячим прессованием, является то, что он

является одностадийным и быстрым, так как синтез неорганических соединений и уплотнение горячих продуктов горения до беспористого состояния совмещены в одной стадии в одном технологическом цикле. К настоящему времени разработаны и эксплуатируются ряд пресс-форм для малогабаритных и крупногабаритных заготовок. Общими недостатками технических решений при эксплуатации СВС-прессования является то, что прессование продуктов синтеза осуществляют в режиме одностороннего сжатия в условиях пристенного внешнего трения по поверхности пресс-формы, что приводит к резкому уменьшению усилия прессования по высоте порошковой заготовки, и, как следствие, образованию неравномерности распределения давления и пористости в изделии, особенно при соотношении высоты к диаметру исходной заготовки выше 2.

В работах [44,45] для получения макрослойных градиентных материалов и керамических и металлокерамических покрытий на металлические поверхности предложен метод свободного СВС-сжатия. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления ($\sim 10\text{--}50$ МПа). На рис. 10 приведена схема процесса, при котором на стальное основание помещают предварительно спрессованную шихтовую заготовку, инициируют вольфрамовой спиралью волну горения и после заданного времени задержки деформируют материал плунжером пресса.

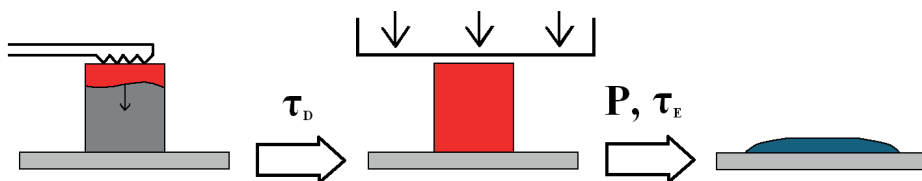


Рис. 10. Схема свободного СВС-сжатия.

Характер взаимодействия синтезированного материала на основе Ti-Al-C со стальной подложкой приведен на рис. 11. Из-за высокой температуры горения исследуемого состава (2110 К), которая выше температуры плавления стальной подложки (1773К) происходит диффузионное взаимодействие между расплавленными продуктами горения и поверхностным слоем подложки. В результате образуется градиентная зона между синтезированным материалом и подложкой и происходит их сцепление. Толщина зоны взаимной диффузии реагентов составляет около 7 мкм. Наличие переходной зоны обеспечивает неплохую адгезионную прочность. Предел прочности на межслойовый сдвиг составляет 8-15 МПа.

К преимуществам свободного СВС-сжатия следует отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния за счет высокотемпературного сдвигового пластического деформирования материала, что способствует «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале.

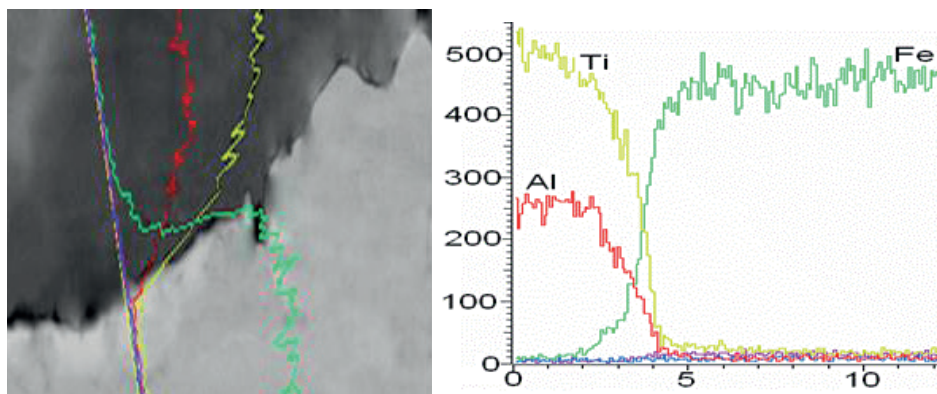


Рис. 11. Распределение по химическому составу на границе металлокерамика – стальная подложка.

За счет отсутствия пристенного внешнего трения об стенки пресс-формы усилие при прессовании равномерно распределяется по всей высоте заготовки. Указанные особенности свободного СВС-сжатия обеспечивают возможность получить изделия с варьируемыми размерами, в том числе с отношением высоты к диаметру исходной заготовки свыше 2. Таким образом, практически устраняется вредное влияние внешнего трения о стенки пресс-формы на качество получаемого изделия, снимаются ограничения соответствия геометрических размеров пресс-формы и заготовки, появляется возможность использовать одну пресс-форму для изделий с варьируемыми размерами.

Следует отметить также еще одно преимущество метода СВС-сжатия. Обычно, при СВС-прессовании используются специальные пресс-формы с неподвижными боковыми стенками, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки (~2000 К). Метод СВС-сжатия предусматривает возможность уплотнения без применения специальных пресс-форм.

Методом свободного СВС-сжатия получены плиты различной геометрии (рис. 12а), а методом СВС-экструзии длинномерные стержни (рис. 12б) из металлокерамических, интерметаллидных материалов, боридов, карбидов, оксидов и других материалов. Показано, что варьированием исходного состава смеси, технологическими режимами, возможно получить плиты с заданными характеристиками: повышенной износостойкостью, жаростойкостью и др.

Экспериментально определены оптимальные технологические параметры процесса СВС-сжатия получения компактных пластин сложной геометрии. Проведен фазовый и микроструктурный анализ полученных образцов, проведены испытания физико-химических и механических свойств: прочности, жаростойкости, термостойкости и электросопротивления материалов. Полученные результаты позволяют по-новому подойти к решению проблем получения огнеупорных плит и слоистых композиционных материалов различной геометрии в условиях сочетания процессов СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.



а)

б)

Рис. 12. Фото образцов: а - плиты, полученные методом свободного СВС-сжатия, б – электроды, полученные методом СВС-экструзии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей статье результаты демонстрируют возможность использования процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС как в “синтетическом” направлении, связанном с получением порошков и их неорганических соединений, так и в направлении получения после СВС полуфабрикатов или готовых изделий. Это сочетание имеет место в процессах СВС-измельчения, СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия, что вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования материалов. Однако для реализации благоприятных предпосылок этих процессов необходимо предъявить определенные требования как к специальному выбору исходного объекта (плотности шихтовой заготовки и ее исходного состава), так и к выбору условий синтеза продуктов в процессе горения, их уплотнения и формования изделий.

Достоинства этих методов, обеспечивающих синтез материалов и получение из этих материалов изделий нужной формы, размеров, состава и структуры и в конечном счете, с заданными эксплуатационными свойствами в одной установке, обещают перспективу: они экономичны, создают возможность получения изделий нужного профиля и размера с минимальной затратой материала, просты в технологическом плане. Предлагаемые методы СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия являются наукоемкими и открывают принципиально новый подход в организации технологического процесса получения крупногабаритных изделий из хрупких и трудно деформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. Следует отметить, что по нашей информации указанные наукоемкие процессы до сих пор не реализованы другими авторами в России и за рубежом.

Заметим, что порошки керамических материалов - объект особый: чрезвычайно хрупкий и труднодеформируемый. В низкотемпературной области он разрушается под действием механических напряжений без заметной или весьма малой (менее 5%) пластической деформации. За счет хрупкости, такие материалы трудно поддаются деформированию в обычных условиях. Поэтому для развития технологии СВС так важно внимание к научным и технологическим основам процессов, в котором проявляется малоизученное свойство порошковых тугоплавких материалов - способность к высокотемпературному пластическому деформированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Широ В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений А.с. №255221 СССР // Б.И. 1971. №10. 1967. Пат. Франции №2088668, 1972; Пат. США №3726643, 1973; Пат. Англии №1321084, 1984; Пат. Японии №1098839, 1982.
2. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов // Под ред. В.Т. Теллепы, А.В. Хачояна. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.
3. Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings, in Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, Munir, Z. and Holt, J.B., Eds. New York: VCH. 1990. P. 1.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Ратников В.И. и др. Способ получения тугоплавких неорганических соединений. Авт. свид. 736541 СССР. 1975.
5. Borovinskaya, I.P., Vishnyakova, G.A., Maslov, V.M., Merzhanov, A.G. SHS of tantalum nitrides, in Combustion Processes in Chemical Engineering and Metallurgy, Merzhanov, A.G., Ed., Chernogolovka: Izd. Inst. Chem. Phys. 1975. P. 141.
6. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes. Pure and Appl. Chem. 1992. V.64. №7. P. 941.
7. Столин А.М., Мержанов А.Г., Стельмах Л.С., Гордополов Ю.А. Высокотемпературная реология СВС-композитных материалов // Механика композитных материалов. 1996. Т.32. №2. С.265.
8. Stolin, A.M. and Merzhanov, A.G., Urgent problems of high- temperature rheodynamics in technology of forced SHS compacting of powder materials, Proc. 15th Riso Int. Symp. on Materials Science, Roskilde (Denmark). 1994. P. 557.
9. Stolin A.M. High-temperature rheology and non-equilibrium processes in SHS extrusion, Proc. Int. Sem. on Rheophys. Thermophys of Nonequilibrium Systems, Minsk. 1991. Pt. 2. P. 11.
10. Stolin A.M. Methods and Techniques for Measuring Rheological Properties of SHS Materials // Intl.J. SHS. 1997. V.6. №3. P. 327.
11. Buchatskii L.M., Stolin A.M. High-temperature rheology of SHS Materials // Journ. of Eng. Physics. 1993. P. 1120.
12. Bazhin, PM; Stolin, AM; Alymov, MI; Chizhikov, AP, Peculiarities of the production of elongated items from a ceramic material with nanoscale structure by the SHS extrusion method, Inorganic Materials: Applied Research, Volume 6, Issue: 2, Pages 187-192, 2015.
13. Bridgman, PW, Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure, Physical Review, Volume 48, Pages 825-831, 1935.
14. Valiev R.Z. Superior strength in ultrafine-grained materials produced by spd processing/ Materials Transactions. 2014. T. 55. № 1. pp. 13-18.
15. Sabirov I., Murashkin M.Y., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development/ Materials Science and Engineering: A. 2013. T. 560. pp. 1-24.

16. Zhorin VA; Zharov, AA; Kazakevich, AG; Enikolopyan, NS, Movement of substance on bridgeman anvils at high-pressure in combination with shear strain, *Fizika Tverdogo Tela*, Volume 17, Issue 2, p. 393-396, 1975.
17. Merzhanov, AG; Stolin, AM; Maizeliya, AV, SHS-disintegration, *Doklady Akademii Nauk*, Volume 342, Issue: 2, Pages 201-204, 1995.
18. П.М. Бажин, А.М. Столин, М.В. Михеев, чл.-корр. РАН М.И. Алымов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом/ Доклады академии наук, Химическая технология. 2017. Т. 473. № 5. С. 568-571. DOI: 10.7868/S0869565217110135. [P.M. Bazhin, A.M. Stolin, M.V. Mikheev, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov. Self-Propagating High-Temperature Synthesis under the Combined Action of Pressure and Shear/ *Doklady Chemistry*, 2017, Vol. 473, Part 2, pp. 95–97. DOI: 10.1134/S001250081704005X].
19. А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов. Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения/ Неорганические материалы. 2016. Vol. 52. No. 6, pp. 672–678. [A.M. Stolin, P.M. Bazhin, and M.I. Alymov. Deformation of SHS Products under Combustion Conditions/ *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52. No. 6. pp. 618–624 [DOI: 10.1134/S0020168516060169].
20. Bazhin P.M., Stolin A.M., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Mikheyev M.V. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide/ *Advanced materials and technologies*. 2016. №1. pp. 4-8 [DOI: 10.17277/amt.2016.01. pp.004-008].
21. Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В., Буцацкий Л.М., Шишкина Т.Н. Способ изготовления изделий из порошковых материалов и устройство для его осуществления. Международная заявка: РСТ/SU 88/00274 1988. Европейск. патент. публ. № 90/07015. 1990.
22. Мержанов А.Г., А.М. Столин, В.В. Подлесов. Способ получения электродного материала для электроискрового легирования. WO 89/00342. 1989.
23. Stolin A.M. SHS-extrusion of long components // *Intern. Journ. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*. №1. V.1. 1992. P.135.
24. A. M. Stolin and P. M. Bazhin. SHS Extrusion: An Overview. // *International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis*.- 2014.- Vol. 23. No. 2, pp. 65-73.
25. Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия). // *Теоретические основы химической технологии*.- 2014.- Т.48.- № 6.- с.1-13. [A. M. Stolin and P. M. Bazhin. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion). *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2014, Vol. 48, No. 6, pp. 751-763].
26. Подлесов В.В., Столин А.М., Мержанов А.Г. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования // *Инж. физ. журнал*. 1992. Т.63. №5. С.636.
27. Бажин П.М., Столин А.М. Патент РФ №2479384 «Способ получения материалов на основе Ti-Al-C». Дата выдачи 20 апреля 2013г.
28. Бажин П.М., Столин А.М., Стельмах Л.С. Патент на полезную модель, заявка №2009141669/22(059212) «Установка для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования». 12.11.2009 г
29. Подлесов В.В., Буцацкий Л.М., Кошанский В.П., Столин А.М. Установка для горячего компактирования. Авт. свид. 1223515. 1984.
30. Инадзе М.В., Подлесов В.В., Столин А.М. Способ получения электродного материала для электроискрового легирования. WO 91/09979. 1989.

31. Караваева М.В., Киселева С.К., Абрамова М.М., Ганесев А.В., Протасова Е.О., Валиев Р.З. Микроструктура и механические свойства среднеуглеродистой стали, подвергнутой интенсивной пластической деформации/ Наноинженерия. 2013. № 10 (28). С. 30-35.
32. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Боткин А.В., Дубинина С.В. Получение ультрамелкозернистых металлов и сплавов методами интенсивной пластической деформации: новые подходы в разработке технологий/ Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 44-47.
33. Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А., Замяткина Е.В. «Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии». // ДАН, Химическая технология. 2010.- Т. 430.- № 5.- С. 650-653.
34. А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов. Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия). // Российские нанотехнологии.- 2014.- Т.9.- № 9-10.- с. 1-13. [P. M. Bazhin, A. M. Stolin, and M. I. Alymov. Preparation of Nanostructured Composite Ceramic Materials and Products under Conditions of a Combination of Combustion and High-temperature Deformation (SHS Extrusion)/ Nanotechnologies in Russia, 2014, Vol. 9, Nos. 11–12, pp. 583–600].
35. П.М. Бажин, А.М. Столин, М.И. Алымов, А.П. Чижигов. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии. // Перспективные материалы.- 2014.- № 11.- с. 73-81.
36. Бажин П.М., Столин А.М. «СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C»// ДАН.- 2011.- Т.439.- № 5.- С. 630-632.
37. С.Н. Гальшев, Н.Г. Зарипов, В.А. Попов, П.М. Бажин, А.М. Столин.// Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti₂AlC методами СВС. // Композиты и наноструктуры, 2012, № 2, С 5-10.
38. А.М. Столин, П.М. Бажин, О.А. Аверичев, М.И. Алымов, А.О. Гусев, Д.А. Симаков. Электродные материалы на основе МАХ-фазы Ti-Al-C/ Неорганические материалы. Т.52. №10. С. 1069–1072. [A.M. Stolin, P.M. Bazhin, O.A. Averichev, M.I. Alymov, A.O. Gusev, and D.A. Simakov. Electrode Materials Based on a Ti–Al–C MAX Phase/ Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, No. 10, pp. 998–1001. DOI: 10.1134/S0020168516100174].
39. Бажин П.М., Столин А.М., Чижигов А.П., Алымов М.И., Кузнецов Д.В. Структура, свойства и применение защитных металллокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой/ Новые огнеупоры. 2016. №8. С.31-36. [P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.P. Chizhikov, M.I. Alymov, D.V. Kuznetsov. Structure, Properties, and Use of Protective Cermet Coatings Prepared By Electric-Spark Alloying and Electric-Arc Hardfacing/ Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. No. 4. Pp. 1–6. DOI: 10.1007/s11148-016-9992-8].
40. P.M. Bajin, A.P. Chijikov, D.V. Leybo, K.O. Chuprunov, A.G. Yudin, M.A. Alymov, D.V. Kuznetsov. The research of structure and mechanical properties of superhard electro-spark coatings for hardwearing mining tools/ Journal “IOP Conference Series: Materials Science and Engineering”. 2016. Vol.112. No.1. 012021. DOI:10.1088/1757-899X/112/1/012021.
41. П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.Г. Зарипов А.П. Чижигов. Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой. Журнал Электронная обработка металлов (Surface engineering and applied electrochemistry). 2016. №3. С.1-8. [P.M. Bazhin, A.M. Stolin, N.G. Zaripov and A.P. Chizhikov. Electrosark Coatings Produced by Ceramic Nanostructured SHS Electrode Materials/ Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2016. Vol. 52. No. 3. Pp. 217–224, DOI 10.3103/S1068375516030030].

42. П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.В. Титов. Композиционные защитные покрытия на основе TiC-W2C-Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники / Композиты и наноструктуры. 2016. Том 8. №1. С. 58-64.

43. Столин А.М., Бажин П.М., Михеев М.В., Аверичев О.А., Сагидоллаев А.С., Кылышбаев К.Т. - Нанесение защитных покрытий электродуговой наплавкой СВС-электродами. // Сварочное Производство. 2014.- 8.- С. 52-56 [Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheev M.V., Averichev O.A., Saguidollayev A.S., Kylyshbaev K.T. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / Welding international. Vol.29. No.8. pp. 657-660. [DOI: 10.1080/09507116.2014.960703].

44. С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин. Получение интерметаллидных материалов на основе алюминиды никеля методом свободного СВС-сжатия. // Инженерная физика.- № 9.- 2009.- С. 25-28.

45. Stolin A. M., Vrel D., Galyshev S. N., Hendaoui A., Bazhin P. M., and Sytschev A. E. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 18, No. 3, 2009, pp. 194-199.

ГЛАВА 16

СВС СЛОЖНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.Н. Борщ, В.Н. Санин, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук,
РФ, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, ИСМАН,
borsch@ism.ac.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000016

ВВЕДЕНИЕ

Большинство используемых в настоящее время гетерогенных катализаторов представляют собой сложные системы, состоящие из активной фазы, закрепленной на носителе. Наиболее распространены металлические (для благородных металлов) и оксидные (для остальных переходных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ)) активные фазы. В качестве носителей чаще всего используют простые или сложные оксиды алюминия и кремния, реже — d- и f-металлов. Схема получения таких катализаторов включает стадии синтеза собственно носителя и образования на его поверхности активной фазы.

Нами был предложен и исследован новый класс катализаторов — полиметаллические системы на основе металлов группы железа (Fe, Co, Ni) с добавками других d-металлов и РЗЭ. В качестве предшественников были использованы литые многокомпонентные интерметаллиды (алюминиды), полученные методом центробежной СВС-металлургии [1,2], одного из технологических направлений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3]. Первоначально эти катализаторы были использованы в процессах глубокого окисления, прежде всего углеводородов и СО [4-11]. Это связано с тем, что процессы глубокого окисления находят широкое применение во многих областях промышленности и хозяйства, важнейшими из которых являются экологическая (нейтрализация выбросов автотранспорта и промышленных производств), пожаровзрывобезопасность (предотвращение накопления в воздушной среде горючих компонентов — водорода, СО, углеводородов), беспламенное сжигание топлива (каталитические генераторы тепла), топливные элементы и др. Поэтому разработки катализаторов глубокого окисления интенсивно ведутся и в настоящее время, не теряя своей актуальности. Полученные катализаторы продемонстрировали высокую активность и стабильность в этих процессах. В результате дальнейших исследований выяснилось, что полученные по такой же методике катализаторы на основе кобальта обладают высокой активностью и се-

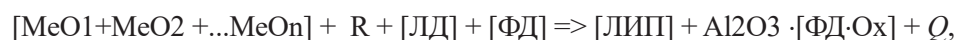
лективностью в отношении образования тяжелых углеводородов в синтезе Фишера–Тропша, превышающих показатели лучших образцов традиционных катализаторов [11-14]. Более того, синтезированные таким же образом Ni–Mo-катализаторы оказались весьма эффективны в процессе гидродесульфирования (гидроочистки) дизельной фракции [15-17].

Синтез литых интерметаллидов методами СВС-металлургии.

Процесс приготовления полиметаллических катализаторов включает две основные технологические стадии: синтез литых интерметаллидов (прекурсоров) методами СВС-металлургии и их последующую химическую активацию для достижения высокой активности и стабильности.

Для получения литых прекурсоров требуемого состава и структуры был использован метод получения литых материалов в режиме горения, получивший название «СВС-технология высокотемпературных расплавов» или «СВС-металлургия» [1, 2].

В общем виде химическая схема по получению литых интерметаллических прекурсоров (ЛИП) методами СВС-металлургии с использованием порошковых СВС-систем термитного типа, можно представить, как:



где MeO_n – оксиды Ni, Fe, Co, и др, R – металл-восстановитель (Al), ЛД – легирующие добавки (MoO_3 , MnO_2 , B, La и др.), ФД – функциональные добавки (CaO , CaF_2 , и др.), ЛИП – Ni-Fe-Co-(Mn, Al, B, Mo и др.), Q – тепловой эффект.

Использование высокоэкзотермических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры, достаточные для получения расплавов продуктов горения ($>2500^\circ\text{C}$), что позволяет получать конечные продукты в литом виде. Эффективность данного метода получения высокотемпературных материалов (с тугоплавкими компонентами) основана на использовании химической энергии (Q) в результате протекания высококалорийных экзотермических реакций (в волне горения) между компонентами исходной порошковой смеси. Последующая гравитационная сепарация оксидной (Al_2O_3) и металлической фаз обеспечивает формирование слитка ЛИП. Обычно горение смеси инициируют электрической спиралью, которая разогревает поверхностный слой смеси до температуры воспламенения. После воспламенения формируется фронт горения, который распространяется по смеси.

Высокая температура горения термитных смесей приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения [2]. Высокая температура горения приводит также к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействие позволяют подавить разброс, поэтому синтез осуществляют в центробежных установках [1,2].

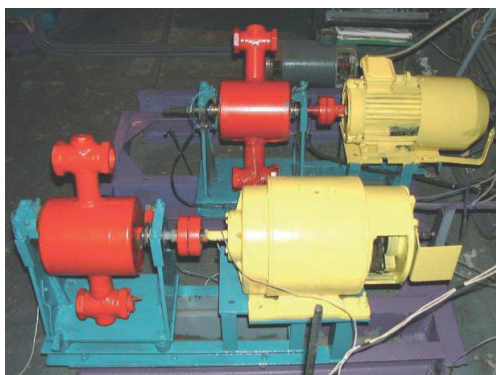
Схема приготовления экзотермических составов включает: дозировку компонент, смешивание в планетарном смесителе в течение 15 минут,

засыпку шихты в тугоплавкие графитовые формы различного диаметра и последующую их установку на роторе центробежной СВС-установки радиального типа. Конструкция СВС-установки позволяет реализовать перегрузки от 5 до 1100 г, при этом размещаемая экспериментальная оснастка на роторе центрифуги позволяет проводить детальный анализ процесса горения СВС-составов. Конструкция лабораторной центробежной установки (рис. 1) позволяет сжигать смеси массой до 200 г. Скорость горения фиксируется с помощью каскада фотодиодов (5) с последующей компьютерной регистраций полученных сигналов.

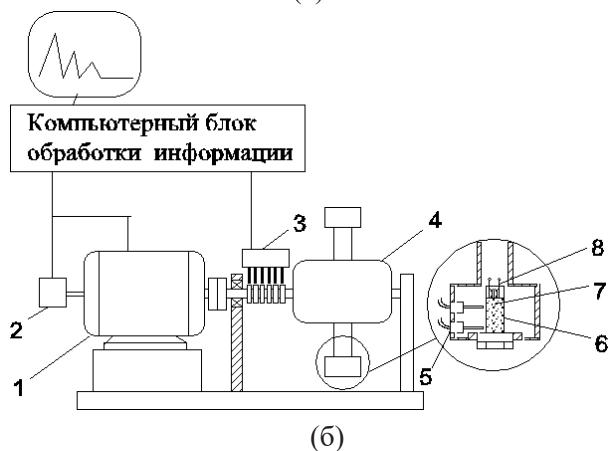
На рис. 2 представлены 4 основные стадии процесса синтеза литых материалов методом СВС-металлургии в поле центробежных сил. После воспламенения смеси электрической спиралью (рис. 2а) по смеси распространяется фронт горения, (рис. 2б). За фронтом горения формируется слой расплава продуктов горения. Расплав продуктов горения состоит из 2 фаз – металлической и оксидной (Al_2O_3). Вследствие их взаимной нерастворимости и значительной разницы в плотностях под действием гравитации происходит взаимное разделение (рис. 2в). На завершающей стадии вследствие теплообмена с литейной формой расплав остывает и кристаллизуется (рис. 2г). Образующийся слиток представляет собой двухслойный продукт, в котором нижний слой представляет собой металлический сплав ЛИП, а верхний – оксидный раствор.

Смесь оксидов и порошкового алюминия (шихта) составляли в зависимости от требуемого состава катализаторов по активным металлам с учетом образования высших интерметаллидов (чаще всего это $MeAl_3$). Кроме оксидов, могут быть использованы и другие соединения переходных металлов, способные взаимодействовать с алюминием в режиме горения без образования экологически вредных выбросов. Синтез проводили в графитовом тигле с защитным слоем из дробленого оксида алюминия между шихтой и поверхностью тигля, в режиме фронтального горения. Химическое взаимодействие включает две стадии. Первоначально идет восстановление оксидов до металлов, а затем они вступают в реакцию с избыточным алюминием с образованием интерметаллидов (алюминидов).

Обе стадии высокоэкзотермичны, вследствие чего развивалась указанная выше температура $> 2500^\circ C$. Изменение скорости горения (U) и величины потери массы ($\eta_{разб}$) (разброса продуктов в процессе горения, вследствие газификации примесей и образования субокислов) от содержания алюминия в исходном составе проиллюстрировано на рис. 3 на примере смеси $NiO + MnO_2 + \alpha Al$. С увеличением доли Al в исходном составе U снижается и при $\alpha > 0,5$ горение становится невозможным. Для предотвращения выбросов во время горения, расширения пределов горения в зависимости от содержания алюминия и лучшего разделения фаз синтез проводили на центробежной установке при ускорениях от 50 до 1000 g [2]. Воздействие перегрузки свыше 500 g позволяет расширить интервал горения до $\alpha > 0,6$ и получать слитки с высоким содержанием Al .

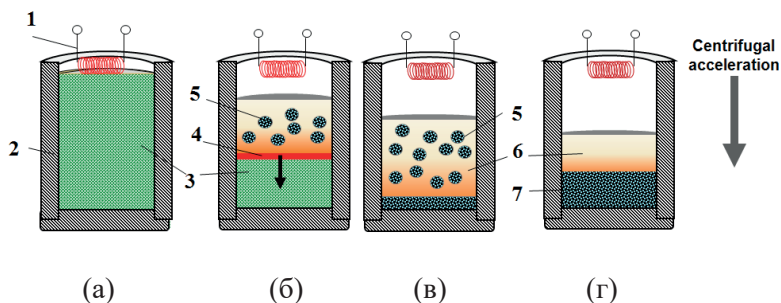


(a)



(б)

Рис. 1. Общий вид (a) и принципиальная схема (б) лабораторной экспериментальной центробежной СВС-установки. 1-электромотор, 2-тахометр, 3-коллектор, 4-ротор, 5-фотодиоды, 6-кварцевая форма, 7-слоевая смесь исходных реагентов, 8-инициирующая электрическая спираль.



(a)

(б)

(в)

(г)

Рис. 2. Основные стадии синтеза литых материалов методами СВС-металлургии (a) – подготовка смеси и заполнение формы для сжигания (б) – горение, (в) – фазоразделение, (г) – остывание и формирование кристаллической структуры (1) – инициирующая спираль, (2) – тугоплавкая форма, (3) – исходный высокоэкзотермический состав, (4) – фронт горения, (5) – капли металлической фазы, (6) – оксидная фаза (Al_2O_3), (7) – слиток целевого сплава

Формирование макроструктуры образцов существенно зависит от полноты фазоразделения. При малых значениях перегрузки (менее 100 г), как правило, происходит формирование спеченного композита с керметной структурой, где матрицу формирует оксидная фаза, в которой равномерно распределены металлические капли. Реализация перегрузки свыше 500 г позволяет получать двухслойные продукты с четким разделением слоев, где нижний слой - это слиток целевого металлического сплава, а верхний слой состоит преимущественно из оксида алюминия (корунда). При полном фазоразделении нижний металлический слой легко отделялся от верхнего после небольшого механического воздействия. Общая продолжительность процесса СВС составляла всего от нескольких секунд при массе шихты до 100 г. и до нескольких десятков секунд при массе до 5 кг. Из-за короткого времени реакции и быстрой последующей кристаллизации стадия взаимодействия образовавшихся металлов с алюминием протекала не полностью, и в результате получался сплав низших и высших (по содержанию алюминия) интерметаллидов и непрореагировавшего алюминия.

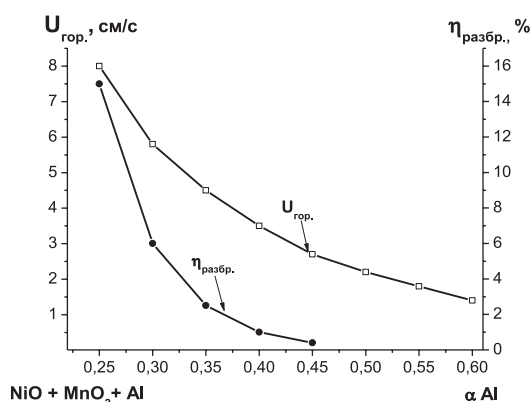


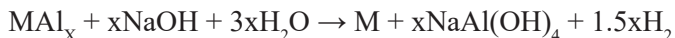
Рис. 3. Зависимости скорости горения и степени разброса (потери массы) от массовой доли алюминия в шихте.

Состав интерметаллидных прекурсоров, как по количеству элементов, так и по их природе и концентрации, может быть достаточно сложным, т.к. интерметаллиды и твердые растворы с алюминием образуют подавляющее большинство переходных металлов и РЗЭ.

Химическая активация ЛИП и приготовление полиметаллических катализаторов

После дробления и классификации интерметаллидного слитка (сплавы высших интерметаллидов довольно хрупкие), отобранная фракция подвергается выщелачиванию для удаления алюминия и образования металлических фаз. В качестве выщелачивающих агентов могут быть использованы как кислотные, так и щелочные среды. Недостатком кислотных агентов является возможность перевода в раствор, кроме алюминия, также целевых

металлов, поэтому мы использовали исключительно растворы щелочей (NaOH или KOH). Процесс проходил в три этапа. На первом этапе интерметаллид по частям добавляется в раствор щелочи в воде (обычно 20%-ный). Происходит бурная экзотермическая реакция с выделением водорода и кипением раствора, постепенно затихающая в течение ~ 1 ч. Затем раствор кипятится 1 ч и после этого выдерживается около 20 ч. Образцы промываются до нейтральной реакции, а затем подвергаются стабилизации в течение 0.5 ч 10%-ным раствором H_2O_2 . Выщелачивание алюминия происходит по схеме:



Щелочь должна браться в избытке, иначе происходит выпадение гидроксида алюминия и его разложение в горячем растворе до оксида алюминия, переходящего в процессе старения в плохо растворимую, в сильно щелочной и даже кислотной среде, модификацию. Полнота удаления алюминия из состава интерметаллидов достигает 85-90% масс. Остальной алюминий находится в составе низших (с содержанием $\text{Al} < 50\%$ масс.) интерметаллидов, которые выщелачиваются очень плохо. Далее состав получаемых катализаторов мы будем характеризовать по содержанию отдельных металлов в % масс. в расчете на их сумму за вычетом остаточного алюминия

Описанная методика близка (за исключением этапа стабилизации) к хорошо известной процедуре получения скелетных катализаторов (металлов Ренея). Однако специфический метод (СВС) получения интерметаллидных прекурсоров и процесс стабилизации приводят к настолько существенным изменениям структуры и свойств катализаторов, что это позволило выделить их в новый, особый класс. Типичные металлы Ренея являются высокодисперсными порошками с удельной поверхностью до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более, поскольку печной синтез исходных интерметаллидов нацелен на их получение исключительно в высших формах, которые выщелачиваются полностью. Далее, все металлы Ренея, как и полученные нами сразу после выщелачивания образцы, пирофорны на воздухе и должны храниться без доступа кислорода. Это свойство связано как с высокой дисперсностью получаемой металлической фазы, так и с наличием в ее составе адсорбированного водорода (по-видимому, в значительной мере диссоциативно хемосорбированного). Предложенный нами способ стабилизации катализаторов обработкой раствором пероксида водорода приводит к удалению водорода и формированию защитной оксидной пленки на поверхности металлической фазы. Стабилизация происходит в режиме разложения пероксида, т.к. все до сих пор полученные нами образцы являлись активными катализаторами этого процесса. По данным рентгеноспектрального микроанализа, на поверхности катализаторов после стабилизации наблюдается значительное содержание кислорода, иногда даже сверхстехиометрическое, однако на рентгенограммах оксидные фазы, как и фазы низших интерметаллидов, определяются далеко не всегда и зависят от состава катализатора. Вероятно, значительная доля кислорода содержится в хемосорбированном состоянии. Большое значение для формирования структуры имеет отмеченный выше факт неполноты выщелачивания и наличия в составе катализаторов остаточных

низших интерметаллидов. Эти интерметаллиды представляют собою фактически каркас, поддерживающий рыхлую, сильно разупорядоченную и в значительной мере аморфную, фазу активных металлов, осаждающуюся после разложения высших интерметаллидов. Такой каркас позволяет катализаторам почти полностью сохранять исходный размер гранул интерметаллидов, но с приобретением ими высокопористой структуры. Возможность получать катализаторы в гранулированной форме является очень важным преимуществом предлагаемых катализаторов, в отличие от металлов Ренея.

Сложный характер микроструктуры катализаторов проявляется в их спектрах РФА высоким уровнем шумов и сильным уширением пиков отдельных фаз. Нередки также случаи наложения пиков разных металлов. Такие особенности значительно затрудняют анализ фазовой структуры образцов.

Катализаторы глубокого окисления

Базовыми металлами этой группы катализаторов являются никель, железо или их комбинация. Наиболее часто применяемыми промоторами, повышающими активность и стабильность таких систем, являются Со и Мп. Уже первые физико-химические исследования интерметаллидных прекурсоров выявили важные особенности микроструктуры СВС-интерметаллидов, прослеживающиеся и в микроструктуре собственно катализаторов.

На рис.4 показаны микрофотографии шлифа интерметаллидного сплава $\text{NiAl}_3\text{-MnAl}_3$ с массовым соотношением по активным металлам $\text{Ni:Mn} = 90:10$, выполненные на сканирующем электронном микроскопе.

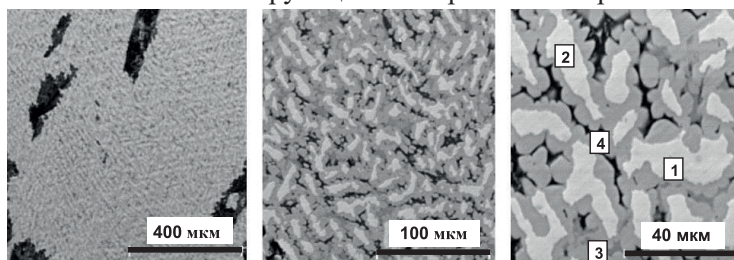


Рис. 4. Микрофотография (СЭМ) шлифа интерметаллида Ni-Mn-Al.

Таблица 1. Содержание элементов в точках на шлифе интерметаллидного прекурсора Ni-Mn-Al.

№ точки	Al, % масс.	Mn, % масс.	Ni, % масс.
1	40.41	0.32	59.72
2	40.86	0.28	58.85
3	62.56	22.62	14.83
4	90.41	1.73	7.87

Хорошо видна достаточно однородная структура сплава, представляющая собой при большом увеличении совокупность зерен оболочечной структуры. Элементный состав различных областей в точках, отмеченных

на рис.4, по данным рентгеноспектрального микроанализатора, приведен в табл.1. Судя по составу, центральные части зерен (точки 1 и 2) состоят из практически чистого нижнего интерметаллида никеля Ni_2Al_3 . Оболочки серого цвета обогащены марганцем, и представляют собой сплав высших интерметаллидов марганца и никеля, а в промежутках между зернами (точка 4) находится твердый раствор на основе Al. Рентгенофазовый анализ (РФА) этого сплава, спектр которого приведен на рис.5, продемонстрировал наличие следующих фаз: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , $\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$, Mn_5Al_8 , Mn_6Al .

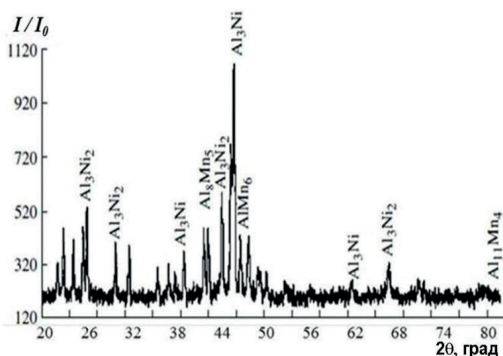


Рис. 5. Спектр РФА интерметаллида Ni-Mn-Al.

Микроструктура этого интерметаллического сплава является типичной для всех синтезированных нами интерметаллидов на основе металлов группы железа с различными добавками, причем ядра из низших интерметаллидов формирует базовый по массе металл.

Отмеченные выше сложности интерпретации спектров РФА получаемых катализаторов имеют место в спектре РФА катализатора 90Ni-10Mn (рис. 6), полученного из описанного выше (рис., табл. 1) интерметаллида. Наблюдаются только пики металлического никеля и нижнего интерметаллида никеля, а фазы соединений марганца вообще не видны.

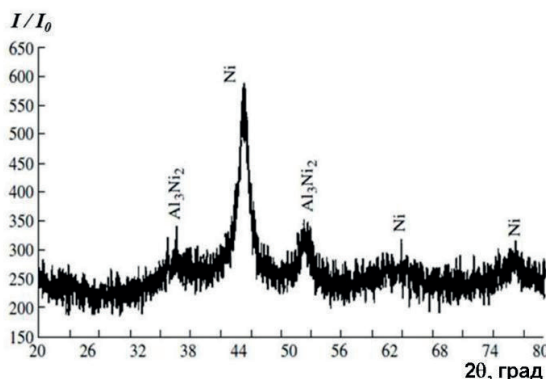


Рис. 6. Спектр РФА катализатора 90Ni-10Mn.

На микрофотографии поверхности этого катализатора, представленной на рис. 7, наблюдается сложная по составу (табл. 2) оксо-металлическая фаза, морфология которой представлена совокупностью тонких волокон или дисков, перпендикулярных к поверхности. Однако низкое разрешение пока еще не позволяет судить об истинной форме и размерах образований активной фазы.

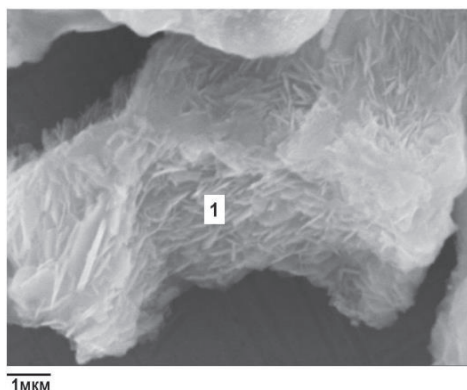


Рис. 7. Микрофотография (SEM) поверхности катализатора 90Ni-10Mn.

Таблица 2. Элементный состав поверхности Ni-Mn катализатора в точке на рис. 7.

№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Mn, % масс.	Ni, % масс.
1	24.3	3.6	7.2	64.8

Наиболее активными и стабильными катализаторами этой группы оказались тройные системы типа Ni-Co-Mn. Фазовая и микроструктура Ni-Co-Mn-Al интерметаллида (рис. 8 и 9) очень близка (за исключением появления фазы CoAl_3 на рис. 8 и областей, обогащенных кобальтом – точки 5 и 6 на рис. 9. и в табл. 3) к Ni-Mn-Al интерметаллиду, рассмотренному выше.

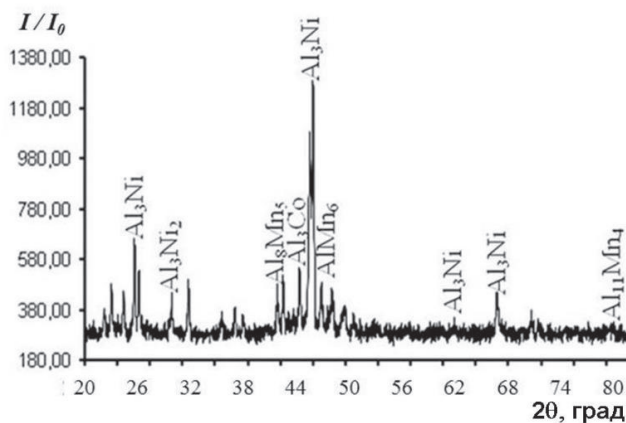


Рис. 8. Спектр РФА интерметаллида Ni-Co-Mn-Al.

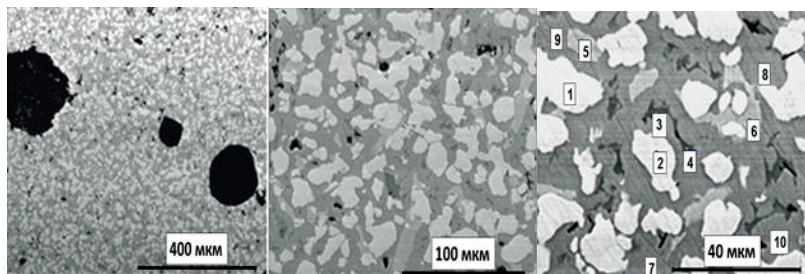


Рис. 9. Микрофотография (СЭМ) шлифа интерметаллида Ni-Co-Mn-Al.

Таблица 3. Содержание элементов в точках на шлифе интерметаллидного прекурсора Ni-Co-Mn-Al (рис. 9).

№ точки	Al, % масс.	Mn, % масс.	Co, % масс.	Ni, % масс.
1	41.0	-	4.5	54.4
2	40.9	-	5.1	53.9
3	61.9	22.4	2.1	13.5
4	62.1	21.9	1.7	14.2
5	50.3	1.1	10.7	37.9
6	51.4	1.2	11.1	36.3
7	55.2	3.9	4.4	36.4
8	56.4	0.4	3.8	39.4
9	56.4	1.2	3.2	39.2
10	55.5	0.3	3.7	40.4

На спектре РФА катализатора 85Ni-10Co-5Mn, показанном на рис. 10, как и на рис. 11 и в табл. 4, выявлены только фазы никеля и низшего интерметаллида никеля. Пики кобальта и марганца маскируются высоким уровнем шумов и уширенными пиками никеля. Как уже отмечалось, такая структура спектра является следствием сильно разупорядоченной и в значительной мере аморфной структуры активной фазы.

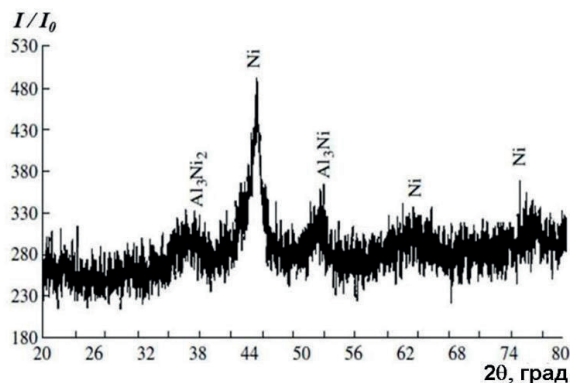


Рис. 10. Спектр РФА катализатора 85Ni-10Co-5Mn.

На микрофотографии поверхности катализатора 85Ni-10Co-5Mn, представленной на рис. 11, нами были впервые обнаружены области с наноразмерными образованиями (точка 3 на рис. 11а), в данном случае обогащенные марганцем и с большим содержанием кислорода (табл. 4). Детальное рассмотрение этой области (рис. 11б) позволяет утверждать, что эти образования представляют собой плоские шестигранные диски.

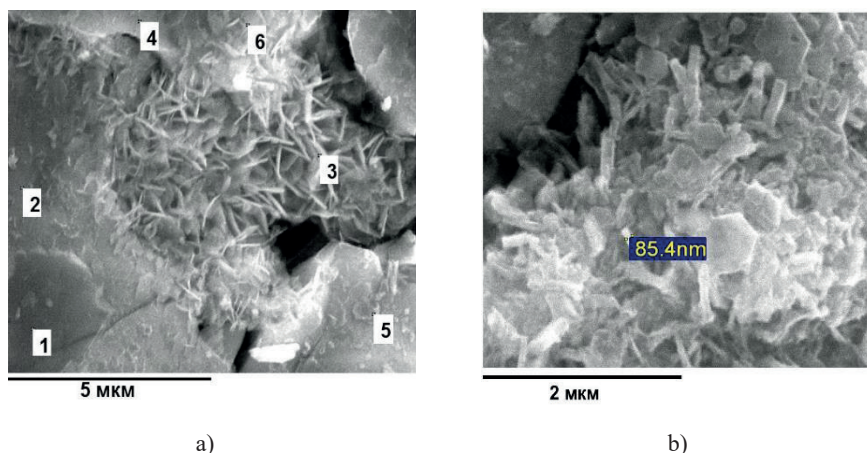


Рис. 11. Микрофотография (SEM) поверхности катализатора 85Ni-10Co-5Mn.

Таблица 4. Элементный состав поверхности Ni-Co-Mn катализатора в точках на рис. 10а.

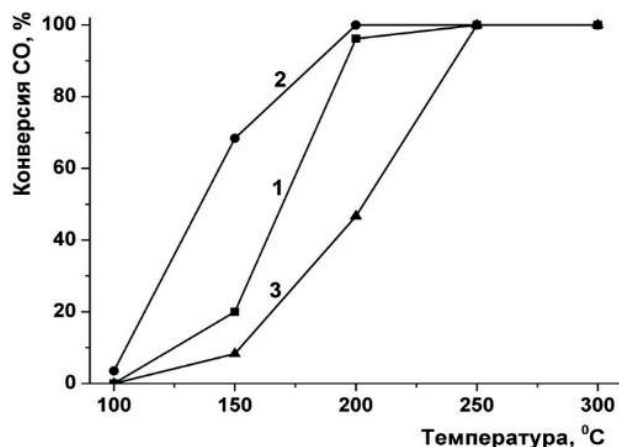
№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Mn, % масс.	Co, % масс.	Ni, % масс.
1	34.4	2.3	-	4.8	58.5
2	29.2	2.5	-	2.9	65.4
3	46.8	4.1	16.0	1.0	32.1
4	-	5.7	3.2	5.8	85.3
5	31.7	3.0	3.7	3.5	58.1
6	34.1	5.0	3.0	4.4	53.5

Каталитические свойства

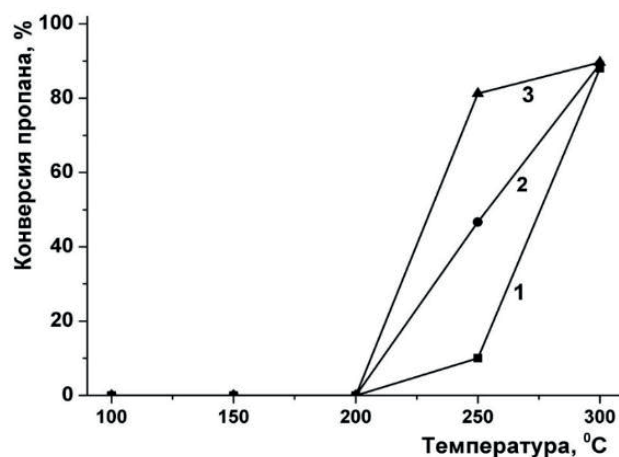
Испытания всех синтезированных катализаторов в процессе глубокого окисления производились в стандартных условиях. Использовалась установка с проточным кварцевым реактором, загрузка катализатора составляла 1 см³, относительная объемная скорость потока газа равнялась 120 000 ч⁻¹. Типичный состав газовой смеси включал 0.2% об. пропана, 0.7% об. СО, 1.5-2% об. О₂, азот до 100%. Анализ состава исходной смеси и продуктов реакции производился на газожидкостном хроматографе 3700 с двумя колонками, носители – порapak Q и цеолит 5А. Использовался также пятикомпонентный газоанализатор 02.03П нулевого класса точности.

Изучение каталитических свойств Ni-Co-Mn катализаторов в зависимости от содержания промоторов показало, что эти свойства меняются немотонно и по-разному в реакциях глубокого окисления СО и пропана. Так, из зависимости конверсии СО (рис. 12 а) и пропана (рис. 12 б) от содержа-

ния Co при фиксированном (5%) содержании марганца следует, что конверсия пропана постоянно растет с возрастанием концентрации Co, в то время как конверсия CO достигает максимума при содержании Co 10%. Подобная зависимость наблюдается также при варьировании содержания Mn и фиксированном (10%) содержании Co (рис. 13).



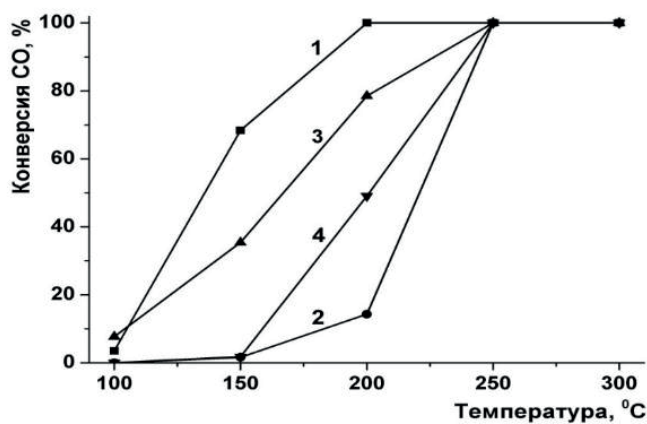
(а)



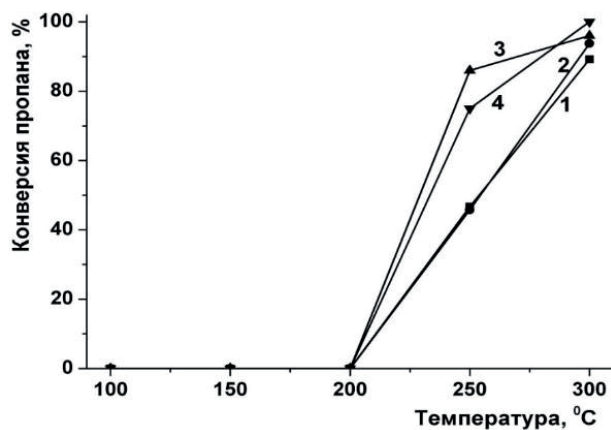
(б)

Рис. 12. Конверсия CO (а) и пропана (б) в процессе глубокого окисления на катализаторах $(95-x)\text{Ni}-x\text{Co}-5\text{Mn}$ с различным содержанием Co: 1 – $x = 5$, 2 – $x = 10$, 3 – $x = 15$.

Как наиболее оптимальный, нами был выбран катализатор состава $85\text{Ni}-10\text{Co}-5\text{Mn}$, стабильность работы которого проверялась в непрерывном эксперименте продолжительностью 4 часа, пробы отбирались каждые 20 мин. Результаты представлены на рис. 14.



(a)



(b)

Рис. 13. Конверсия СО (а) и пропана (б) в процессе глубокого окисления на катализаторах $(90-x)\text{Ni}-10\text{Co}-x\text{Mn}$ с различным содержанием Mn: 1 – $x = 5$, 2 – $x = 10$, 3 – $x = 15$, 4 – $x = 20$.

Как можно видеть, катализатор проявил высокую стабильность в процессе реакции, относительные величины колебаний конверсии пропана не превышают 20%. Имеет место небольшая тенденция повышения средней величины конверсии во время эксперимента.

На рис. 15 представлены спектры РФА свежеприготовленного (а) и полностью дезактивированного (б) в результате длительного эксперимента в процессе глубокого окисления образцов Ni-Co-Mn катализатора.

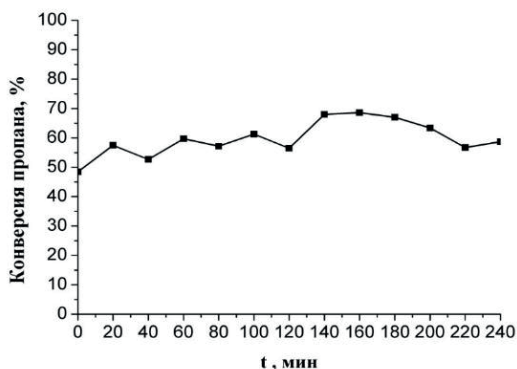


Рис. 14. Стабильность катализатора 85Ni-10Co-5Mn в процессе глубокого окисления пропана при 250°C.

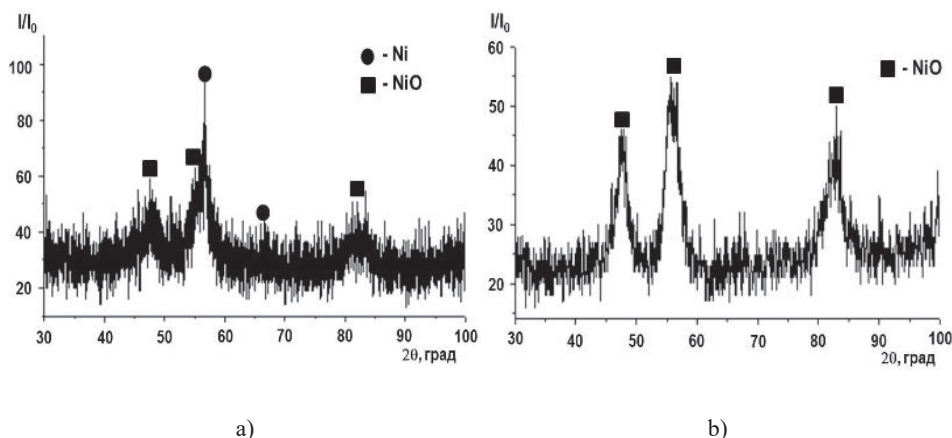


Рис. 15. Спектры РФА катализатора Ni-Co-Mn: (а) свежеприготовленного, (б) полностью дезактивированного.

Как видно из рис. 15b, дезактивированный катализатор не содержит фаз металлического никеля (также как, по-видимому, и фаз металлов-промоторов). Отсюда следует, что активность таких катализаторов связана именно с наличием в их структуре металлических или оксо-металлических (не оксидных) образований.

Были разработаны и исследованы катализаторы глубокого окисления также на железной основе. В процессе окисления монооксида углерода такие катализаторы оказались более активны, чем катализаторы на основе никеля, но в процессе окисления пропана ситуация обратная. Однако стабильность рассматриваемых катализаторов ниже, чем для систем на основе никеля. Fe- и Fe-Co-катализаторы резко теряют активность в реакциях окисления CO и пропана уже после первого эксперимента, а после второго она уже практически равна нулю в исследуемом интервале температур. Добавка марганца или церия значительно увеличивает активность катализаторов. На поверхности таких катализаторов также были обнаружены пластинчатые наноструктуры (рис.16), причем

для систем Fe-Mn-Ce при высоком разрешении выявлена тонкая наноструктура второго уровня в форме глобул размером 30-50 нм (рис. 16б).

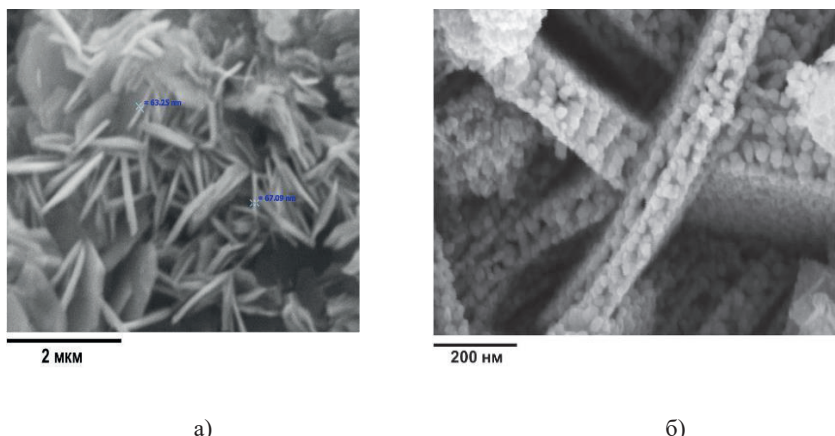


Рис. 16. Микрофотография (SEM) поверхности катализаторов 79Fe-15Co-6Mn (а) и 90Fe-5Mn-5Ce (б).

Для композиций Fe-Co-Mn изучалась зависимость их активности от содержания Mn в пределах от 3 до 15% масс. при постоянной концентрации Co, равной 15% масс. Такие образцы проявляют активность в окислении CO уже при 100°C (рис. 17а). В зависимости от содержания Mn активность катализаторов проходит через максимум при 12 % масс., когда полная конверсия CO достигается уже при 200°C.

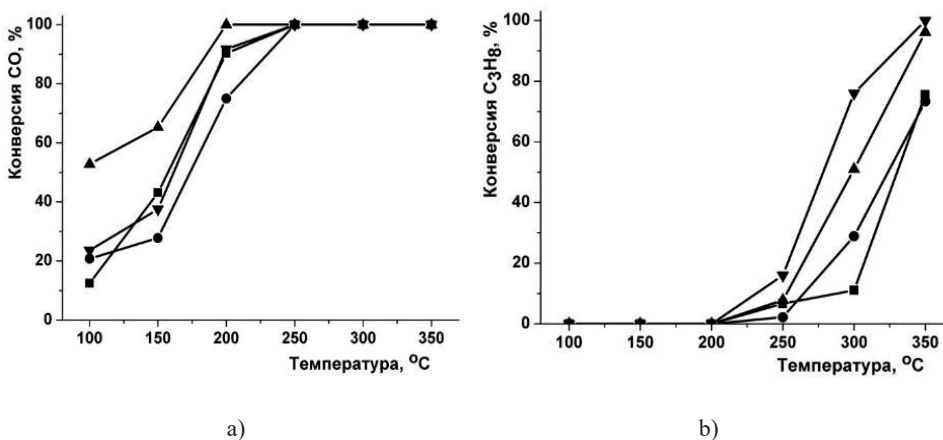


Рис. 17. Зависимость конверсии CO (а) и пропана (б) от температуры на катализаторах (85-х) Fe-15Co-хMn (первый эксперимент): ■ - x = 6, ● - x = 9, ▲ x = 12, ▼ - x = 15.

Активность железо-кобальт-марганцевых катализаторов в процессе окисления пропана монотонно возрастает с повышением содержания марганца (рис. 16б). Самый активный образец с 15 % масс. Mn дает 100% конверсию пропана при 350°C.

Добавка марганца положительно влияет также на стабильность катализаторов на основе железа. Поведение Fe-Co-Mn-катализаторов различного состава в серии экспериментов достаточно близко между собой. При первых трех экспериментах их активность в окислении СО и пропана практически не изменяется. Затем следует постепенное медленное ее снижение, и в пределах восьми экспериментов она выходит на уровень примерно 1/3 от первоначальной активности.

В дальнейшем, исходя из сложных СВС-интерметаллидов, были получены образцы катализаторов глубокого окисления на смешанной железо-никелевой основе с различным соотношением Fe:Ni (от 10:75 % масс. до 70:15 % масс. через 10 %) и фиксированной концентрацией промоторов (10% масс. Со и 5% масс. Мп), и исследованы их физико-химические и каталитические свойства.

На рис. 18 представлен спектр РФА, а на рис. 19 - микрофотография шлифа интерметаллидного прекурсора катализатора 50%Fe-35%Ni-10%Со-5%Мп. В табл. 5 приводятся результаты микрозондового анализа шлифа поверхности в отмеченных точках.

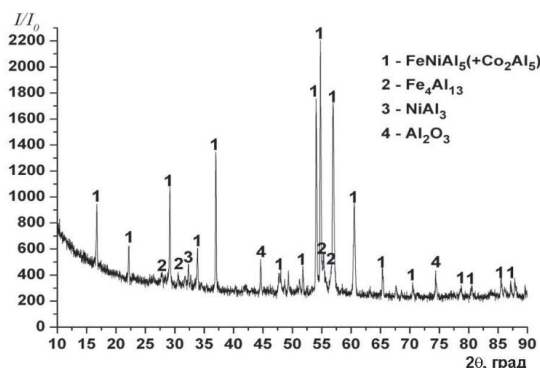


Рис. 18. Спектр РФА интерметаллида Fe-Ni-Co-Mn-Al.

Из данных рис.18 можно сделать вывод, что основной фазой этого прекурсора является смешанный высший интерметаллид FeNiAl_5 с примесью Co_2Al_5 . Обнаруживаются также высшие интерметаллиды железа и никеля. Эти результаты хорошо коррелируют с данными элементного анализа поверхности шлифа образца. Отметим, что более крупные размеры кристаллитов в микроструктуре на рис. 19 по сравнению с рис. 4 и рис. 9 являются следствием того, что исследуемый образец представлял собой часть крупного слитка массой несколько кг, время остывания и кристаллизации которого (а следовательно, и время роста микрокристаллов) было существенно больше ранее полученных образцов.

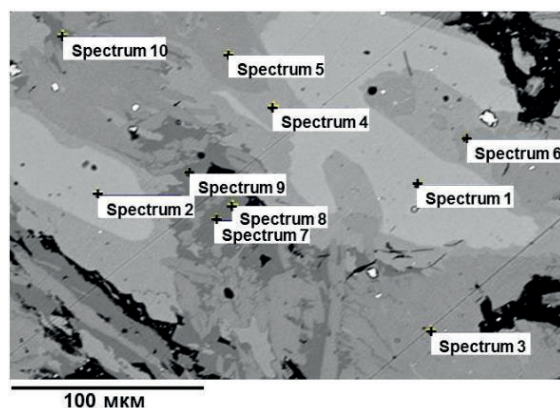


Рис. 19. Микрофотография (СЭМ) шлифа интерметаллида Fe-Ni-Co-Mn-Al.
Таблица 5. Содержание элементов в точках на шлифе интерметаллидного прекурсора Fe-Ni-Co-Mn-Al (рис. 19).

№ точки	O	Al	Mn	Fe	Co	Ni
1	-	54.22	0.39	7.40	4.51	33.48
2	-	54.47	0.35	6.91	4.44	33.83
3	-	59.22	1.59	18.09	6.31	14.79
4	-	55.17	1.95	18.45	6.09	18.35
5	-	58.94	1.43	17.93	5.56	16.14
6	-	58.55	2.84	16.03	4.55	18.03
7	-	67.44	3.61	2.81	0.99	25.14
8	1.14	67.00	1.32	7.06	2.33	21.15
9	0.98	67.15	2.28	5.45	2.04	22.09
10	-	67.36	1.73	6.78	1.62	22.51

Из данных табл. 5 следует, что микроструктура интерметаллида состоит из зерен низшего интерметаллида, преимущественно никелевого, окруженного слоем смешанного никель-железного интерметаллида и погруженного в матрицу смешанных высших интерметаллидов с повышенным содержанием Co и Mn.

На рис.20 представлен спектр РФА для катализатора 50%Fe-35%Ni-10%Co-5%Mn. Как и для ранее полученных катализаторов, очень высокий уровень шумов и степень уширения пиков. Наблюдаются оксидные и сложнooksидные фазы, а также смешанные металлические фазы и фазы отдельных металлов.

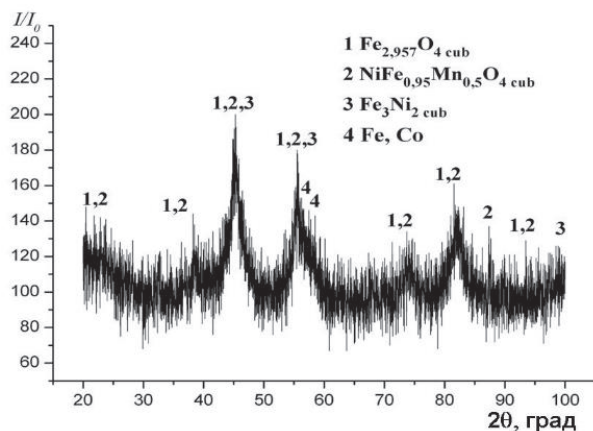


Рис. 20. Спектр РФА катализатора 50%Fe-35%Ni-10%Co-5%Mn.

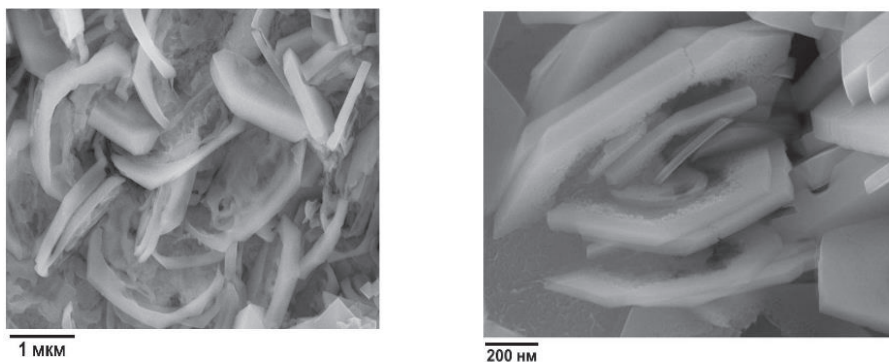


Рис. 21. Наноструктуры (СЭМ) на поверхности катализатора 50%Fe-35%Ni-10%Co-5%Mn.

На поверхности исследованных катализаторов, как и всех катализаторов этого класса, образуется наноструктура с характерными правильными шестигранниками диаметром порядка 1 мкм и толщиной пластин ≤ 100 нм, обладающих тонкой внутренней субструктурой, зависящей от состава конкретного катализатора. На рис.21 показана морфология поверхности одного из образцов исследованных катализаторов. Шестигранники с не заросшим центром являются отличительным признаком катализаторов на смешанной железо-никелевой основе. Судя по тому, что на различных участках поверхности наблюдаются шестигранники с различной степенью заполнения центральной части, рост этих образований происходит от периферии к центру. В зоне роста наноструктур можно наблюдать тонкие составляющие, представляющие собой гранулы размером ≤ 50 нм. Поверхность шестигранников представляется вполне гладкой, т.е. ее структурные компоненты имеют еще меньший размер, порядка единиц нм.

Сводка величин удельной поверхности по БЭТ на азоте ряда исследованных образцов катализаторов глубокого окисления приведена в табл. 6.

Таблица 6. Удельные поверхности катализаторов глубокого окисления.

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
100Ni	2,6
90Ni-10Co	3,6
80Ni-20Co	5,7
70Ni-30Co	5,4
95Ni-5Mn	8,8
85Ni-10Co-5Mn	9,5
80Ni-10Co-10Mn	7,9
75Ni-10Co-15Mn	31,1
70Ni-10Co-20Mn	14,2
85Fe-15Co	27,0
82Fe-15Co-3Mn	34,1
79Fe-15Co-6Mn	12,1
76Fe-15Co-9Mn	43,5
73Fe-15Co-12Mn	36,0
70Fe-15Co-15Mn	43,3
90Ni-5Co-5Ce	3,6
90Ni-5Mn-5Ce	16,9
85Ni-5Co-5Mn-5Ce	9,4
90Fe-5Co-5Ce	21,0
90Fe-5Mn-5Ce	32,4
85Fe-5Co-5Mn-5Ce	29,7
50Fe-35Ni-10Co-5Mn	22,5

Можно отметить, что наиболее высокие значения удельной поверхности наблюдаются у катализаторов на железной основе, особенно Fe-Co-Mn и Fe-Mn-Ce. Судя по тенденции, наибольшее влияние на удельную поверхность оказывают добавки марганца, который, как уже было отмечено, также составляет основу поверхностных наноструктур катализаторов.

Полученные катализаторы отличаются высокой активностью в процессах глубокого окисления. На рис. 22 представлены результаты испытаний серии образцов этих катализаторов с различным составом.

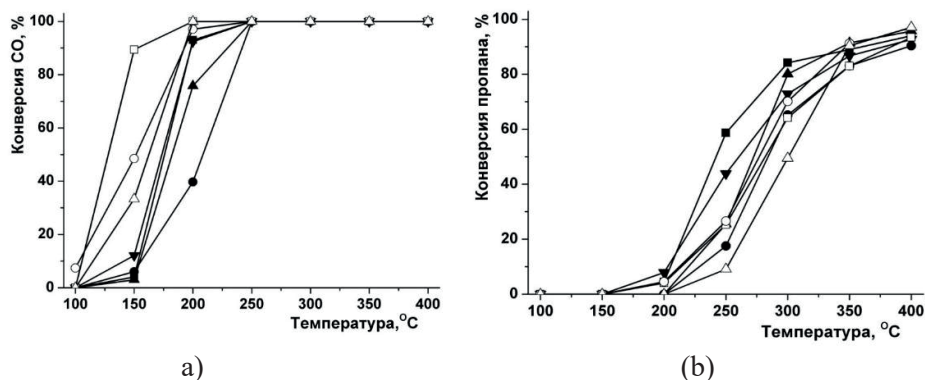


Рис. 22. Конверсия CO (а) и пропана (б) в зависимости от температуры на катализаторах x%Fe-(85-x)%Ni-10%Co-5%Mn: ■ – x=10, ● – x=20, ▲ – x=30, ▼ – x=40, □ – x=50, ○ – x=60, △ – x=70.

Как можно видеть на рис. 22а, наименьшая температура 100%-й конверсии СО имеет место на образцах состава 60%Fe-25%Ni и 70%Fe-15%Ni и составляет 200°C. Все остальные образцы дают 100% конверсию СО только при 250°C. Увеличение количества железа в составе катализатора немонотонно влияет на его активность, особенно в низкотемпературной области. Полная конверсия пропана (рис. 22б) в этом интервале температур не достигается ни на одном образце. Максимум конверсии 97,1% при 400°C показал образец 70%Fe-15%Ni. Отметим, что как и в случае СО, активность катализатора зависит от состава немонотонно. Наибольшую активность при низких температурах продемонстрировал образец с наименьшим содержанием железа 10%Fe-75%Ni. Сравнивая рисунки 22а и 22б, можно сделать вывод о том, что изменение соотношения Fe:Ni различным образом влияет на активность катализаторов в реакциях окисления СО или пропана. Наиболее сбалансированным по активности в этих двух реакциях является образец 50%Fe-35%Ni.

Используя этот катализатор, нами были разработаны фильтр-реакторы для очистки выхлопных газов дизель-электрических установок автономного энергоснабжения [8,9]. Реакторы были построены по схеме с радиальным течением газа (рис. 23).

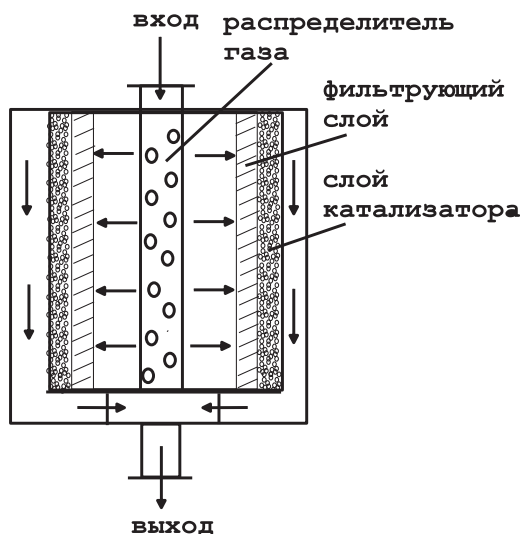


Рис. 23. Схема фильтр-реактора радиального течения.

На основе разработанных химико-технологических приемов получения новых полиметаллических катализаторов из СВС материалов была изготовлена опытная партия материалов (более 400 кг) сконструированы и изготовлены фильтры каталитической очистки (ФКО) с применением полиметаллических гранул (рис. 24). В настоящее время опытная партия ФКО используется в городском хозяйстве Москвы на резервных энергетических дизельных установках, с целью обеспечения экологической нормы выхлопных газов при работе дизель-генераторных установок.

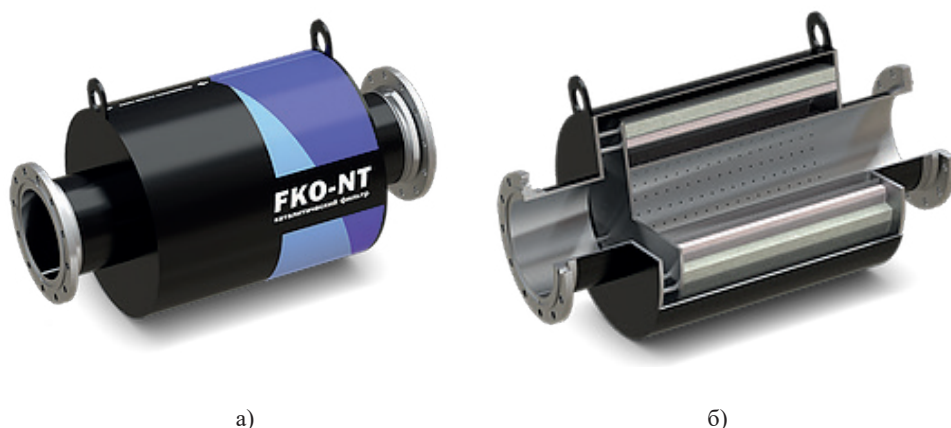
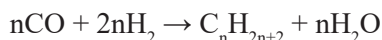


Рис. 24. Внешний вид (а) и внутреннее устройство (в разрезе) ФКО (б) изготовленного с применением гранульных материалов из новых полиметаллических СВС-катализаторов.

Катализаторы Фишера-Тропша

Процесс Фишера-Тропша представляет собой по сути гидрополимеризацию СО, результатом которой являются насыщенные углеводороды:



Как правило, получается широкая совокупность парафинов, начиная с метана, который считается побочным продуктом. На некоторых катализаторах реакция происходит с небольшим выделением CO_2 . Целевой фракцией считаются углеводороды от пентана и выше, C_{5+} . Распределение по молекулярной массе определяется уравнением Андерсона-Шульца-Флори с показателем $0 < \alpha < 1$. Чем больше величина α , тем выше концентрация тяжелых углеводородов в продуктах реакции.

Наиболее активны в этом процессе катализаторы на основе Re, однако вследствие высокой стоимости его используют как промотор в совокупности с металлами группы железа, наилучшим из которых является Co. Одним из наиболее активных нанесенных катализаторов этой группы является $20\%\text{Co}-0.5\%\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Используя в качестве прекурсоров СВС-интерметаллиды, нами был разработан новый вид полиметаллических катализаторов синтеза углеводородов из СО и H_2 на основе Co, Fe и Ni, характеризующийся высоким содержанием активного компонента и хорошей теплопроводностью. Благодаря этим качествам катализаторы обладают высокой удельной активностью, а на основе Co и Fe - и высокой селективностью по целевым высшим углеводородам. По совокупности свойств лучшими оказались катализаторы на основе кобальта. Для улучшения каталитических характеристик мы ввели в состав СВС-интерметаллидов металлы, известные как промоторы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша — цирконий, церий, лантан, ванадий.

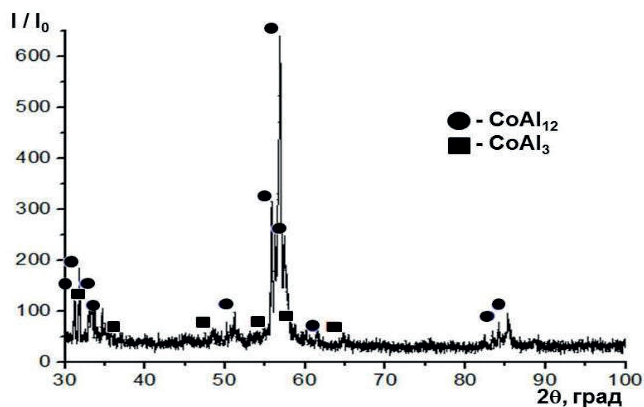


Рис. 25. Спектр РФА интерметаллида Co-Al.

На рис. 25-27 приведены спектры РФА интерметаллидных прекурсоров катализаторов 100Co, 50Co-50Ni и 50Co-50Fe. Можно видеть, что смешанные высшие интерметаллиды образуются только в кобальт-никелевых сплавах, наряду с никелевыми интерметаллидами. В кобальт-железных сплавах обнаруживаются отдельные интерметаллиды, причем в основном железа. В двойных системах интерметаллиды кобальта практически не обнаруживаются.

Спектры РФА катализаторов, полученных из этих трех систем, демонстрируют сильные различия в фазовом составе. Так, в составе катализатора 100Co детектируются только фазы металлического кобальта (рис. 28), в то время как кобальт-никелевые и кобальт-железные катализаторы (рис. 29-30) содержат как фазы металлов, так и их оксидов, причем в системе 50Co-50Fe они сравнимы по интенсивности.

Величины удельной поверхности ряда образцов катализаторов на основе кобальта сведены в табл. 7.

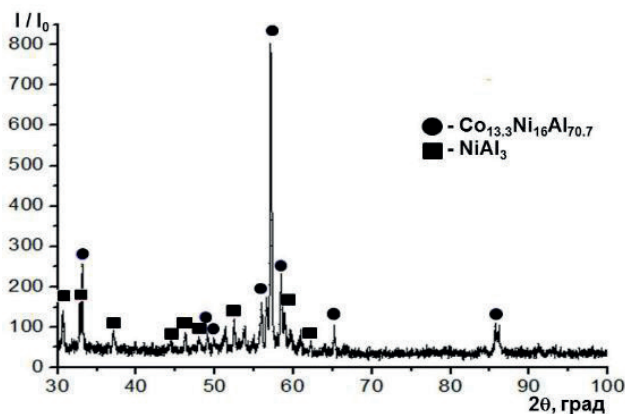


Рис. 26. Спектр РФА интерметаллида Co-Ni-Al.

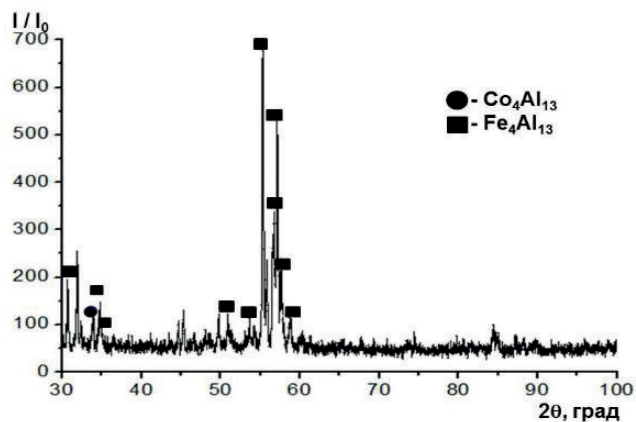


Рис. 27. Спектр РФА интерметаллида Co-Fe-Al.

Таблица 7. Удельные поверхности по БЭТ образцов катализаторов Фишера-Тропша.

Образец	Удельная поверхность, м²/г
100Co	23.0
50Co-50Ni	11.2
50Co-50Fe	25.5
95Co-5V	20.2
95Co-5Zr	14.7
95Co-5Ce	18.5
90Co-5Ce-5Zr	23.0
90Co-5La	14.3

Как можно видеть, эти катализаторы обладают более низкой удельной поверхностью по сравнению с катализаторами глубокого окисления, и изменения ее величины в зависимости от состава сравнительно невелики.

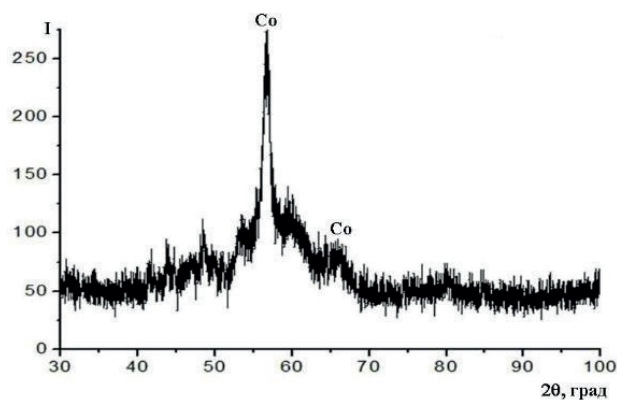


Рис. 28. Спектр РФА катализатора 100Co.

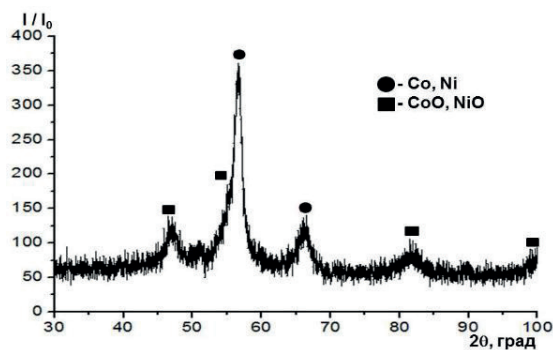


Рис. 29. Спектр РФА катализатора 50Co-50Ni.

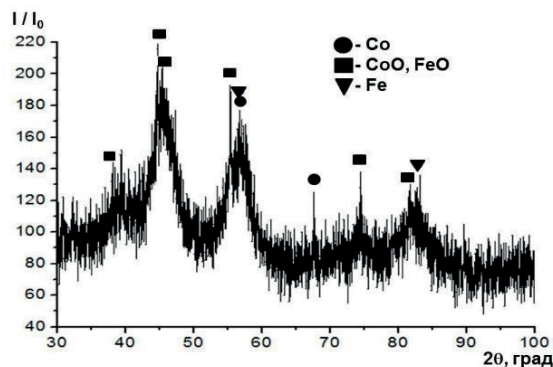


Рис. 30. Спектр РФА катализатора 50Co-50Fe.

На рис.31 можно наблюдать, как добавка всего 5% масс. Се в состав кобальтового катализатора приводит к разительным изменениям в его фазовом составе (см. рис.28). В спектре РФА катализатора 95Co-5Се основными являются линии оксидов кобальта. Судя по всему, церий и/или его оксиды являются катализаторами окисления кобальтовой матрицы в процессе выщелачивания и стабилизации. При этом также несколько уменьшается удельная поверхность (см. табл. 7).

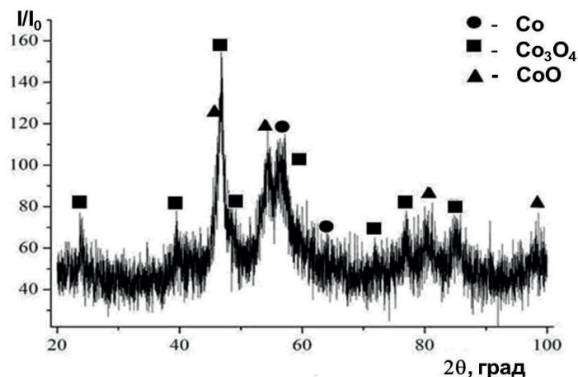


Рис. 31. Спектр РФА катализатора 95Co-5Се.

Образец СВС-интерметаллида $95\%(\text{CoAl}_3)\text{-}5\%(\text{LaAl}_3)$ был подвергнут травлению разбавленным раствором азотной кислоты для очистки и сглаживания поверхности. После промывки водой до нейтральной реакции и высушивания, поверхность этого образца была исследована на сканирующем электронном микроскопе. Результаты представлены на рис. 32, а элементный состав – в табл. 8.

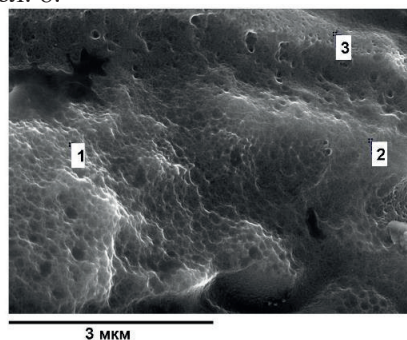


Рис. 32. Микрофотография (СЭМ) поверхности травленного шлифа интерметаллида Co-La-Al.

Таблица 8. Элементный состав поверхности в точках на рис. 32.

№ точки	Al, % масс.	Co, % масс.	La, % масс.
1	23.3	76.2	0.5
2	42.6	56.6	0.8
3	15.1	84.3	0.6

Из табл. 8 можно сделать вывод, что кислотное травление, также как и щелочное, приводит к преимущественному разложению высших интерметаллидов. Быстрее выщелачиваются интерметаллиды лантана, образуя систему субмикронных пор, наблюдаемую на рис. 32.

Спектр РФА катализатора, полученного из этого интерметаллида, приведен на рис. 33. В отличие от Co-Se системы, здесь, кроме фаз металлического кобальта, обнаружены только гидроксид кобальта и смешанный оксо-алюминид кобальта-лантана. Подобные фазы в составе кобальтовых катализаторах с другими промоторами обнаружены не были.

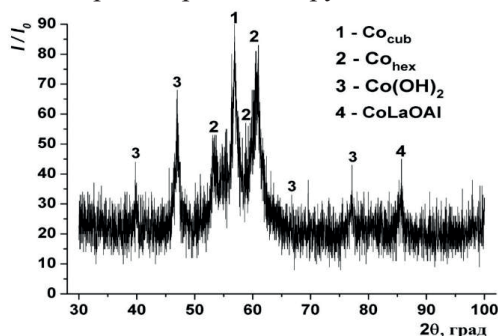


Рис. 33. Спектр РФА катализатора 95Co-5La.

Все разработанные и исследованные системы на основе кобальта для процесса Фишера–Тропша обладают наноструктурированной поверхностью, покрытой шестигранными пластинами, очень близкими к таким же для катализаторов глубокого окисления. В зависимости от состава катализаторов, меняется лишь субструктура нижнего уровня в объеме или на поверхности этих пластин. На рис. 34–37 в качестве примера приведены микрофотографии поверхности катализаторов 100Co, 95Co–5Zr, 95Co–5Ce и тройного образца 90Co–5Ce–5Zr. Во всех случаях эти образования включают кобальт и кислород с очень небольшими добавками остальных элементов, хотя тонкая структура шестигранников заметно отличается. Для катализатора 100Co (рис. 34) она представляет собой концентрические шестигульники на поверхности, составленные из шестигранников размером 20–30 нм. У образца 95Co–5Zr (рис. 35) эта структура низшего уровня не была выявлена, а поверхность катализатора 95Co–5Ce (рис. 36) покрыта очень тонкими шестигранниками (<10 нм), субструктура которых представляет собой четкий геометрический рисунок. Ребра пластин образца катализатора 90Co–5Ce–5Zr, несколько более толстых и однородных, построены из гранул ~10 нм (рис.37). Удельные поверхности этих образцов отличаются не сильно (см. табл. 7).

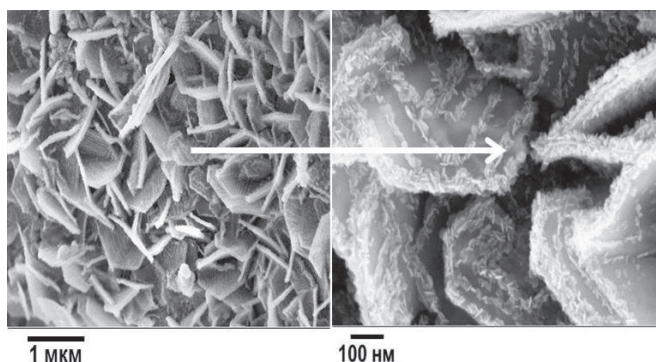


Рис. 34. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора 100Co.

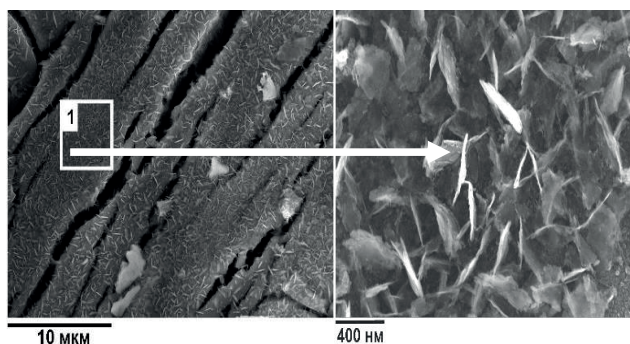


Рис. 35. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора 95Co–5Zr.

Таблица 9. Элементный состав поверхности в точке на рис. 35.

№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Co, % масс.	Zr, % масс.
1	18.0	4.1	76.7	1.2

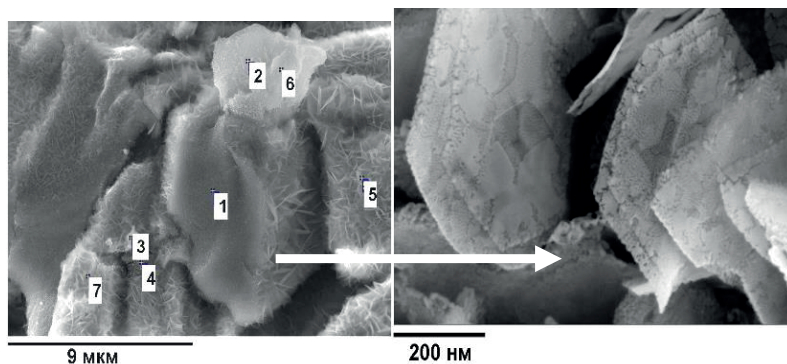


Рис.36. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора 95Co-5Ce

Таблица 10. Элементный состав поверхности в точках на рис. 36.

№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Co, % масс.	Ce, % масс.
1	31.0	3.6	65.4	-
2	41.3	2.4	34.2	22.1
3	33.9	3.4	49.4	13.3
4	24.3	2.2	59.3	14.2
5	41.1	3.4	54.8	0.7
6	36.8	2.6	39.1	21.5
7	35.2	3.8	61.0	-

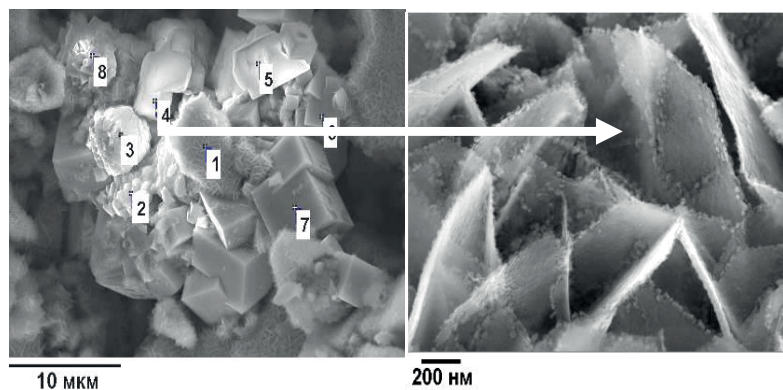


Рис. 37. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора 90Co-5Ce-5Zr.

Таблица 11. Элементный состав поверхности в точках на рис. 37.

№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Co, % масс.	Zr, % масс.	Ce, % масс.
1	27.1	3.6	66.5	2.8	-
2	52.0	37.8	1.5	5.3	3.4
3	51.1	40.9	1.8	1.6	4.6
4	55.3	42.0	1.6	1.1	-
5	56.9	40.2	1.9	1.0	-
6	14.8	1.1	5.7	78.4	-
7	9.1	0.9	5.2	84.8	-
8	22.5	14.2	8.0	55.3	-

Каталитические испытания проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 2 МПа в температурном диапазоне 160–240°C, расход газа (CO 30%, H₂ 60%, Ar 10%) 2.5 нл/(ч×г кат). Катализатор непосредственно перед испытаниями активировали в токе водорода при 400°C в течение часа. Результаты испытаний сведены в табл. 12. В качестве образца сравнения был взят «стандартный» кобальт-ренийевый катализатор, приготовленный пропиткой γ -Al₂O₃ водными растворами Co(NO₃)₂ и NH₄ReO₄.

Как следует из табл.12, в результате промотирования удалось получить образцы, сравнимые по удельной активности со «стандартным» катализатором. Вместе с тем, катализаторы на основе интерметаллидов превосходят «стандартный» образец в отношении селективности по целевым углеводородам C₅₊ и в некоторых случаях по метану. Для всех образцов, за исключением 95Co-5Ce показатель распределения Андерсона—Шульца—Флори α для синтезированных углеводородов существенно превышал таковой для Co-Re катализатора. Это свидетельствует о получении более высокомолекулярных продуктов с большей средней молекулярной массой. Отметим также, что содержание изомерных углеводородов в продуктах синтеза на исследованных катализаторах значительно ниже, чем в полученных на «стандартном» катализаторе. Ароматических углеводородов, а также альдегидов, спиртов и карбоновых кислот в продуктах синтеза не обнаружено.

В дальнейших исследованиях ряд образцов катализаторов вводился в процесс без предварительной активации. Однако это не повлияло на их характеристики, хотя высокие показатели активности и селективности проявлялись спустя некоторое время после начала процесса. Так, для катализатора 95Co-5Ce высокая активность в первые часы работы (конверсия CO > 90%) сопровождалась высокими выходами метана и CO₂ и низкой селективностью образования целевых высших углеводородов. В ходе реакции конверсия CO снижалась, а выход высших углеводородов возрастал. Это можно объяснить «разработкой» катализатора на начальном этапе, в ходе которой удаляется кислород из металл-оксидных наноструктур на его поверхности, и формируются металлические центры, ответственные за гидрополимеризацию CO.

Таблица 12. Активность и селективность катализаторов Фишера-Тропша.

Образец	Активность, мкмоль CO / (с×г кат)	Селективность, % мольн.			ГЖХ анализ продуктов C ₅₊	
		CH ₄	C ₅₊	CO ₂	АИФ а	изо/н
Co	1.29	7.2	92.8	0.0	0.90	0.18
50Co-50Ni	2.11	6.7	92.6	0.5	0.91	0.15
95Co-5V	1.27	7.1	92.9	0.0	0.92	0.16
95Co-5Zr	0.97	7.5	91.8	0.0	0.91	0.17
95Co-5Ce	4.64	12.7	73.7	1.1	0.82	0.15
95Co-5La	3.37	4.0	93.8	1.1	0.94	0.13
90Co-5Ce-5Zr	2.63	12.3	82.0	2.0	0.85	0.14
90Co-5La-5Zr	3.24	8.0	87.6	1.4	0.88	0.16
20%Co-0.5%Re/Al ₂ O ₃	3.95	7.0	88.0	1.5	0.83	0.25

В реакции восстановления более активен именно монооксид углерода, что сказывается на видимом повышении скорости процесса по CO и увеличивает выход CO₂. В дальнейшем по мере заполнения пор катализатора жидкими в условиях опыта углеводородами затрудняется диффузия реагентов к поверхности катализатора и выход промежуточных легких углеводородов из пор. В результате увеличивается время их пребывания на активной поверхности, что создает условия для наращивания цепи и образования высших углеводородов. Суммарно эта тенденция выглядит как понижение со временем активности катализатора по расходу CO и повышение селективности по тяжелым продуктам. Отсюда можно сделать вывод, что активация катализатора может протекать в реакционной среде на начальном этапе и при сравнительно низкой температуре (210°C). В этих условиях типичные оксиды кобальта и промоторов не восстанавливаются. Легкость формирования металлических активных центров реакции и последующие высокие значения селективности образования высших углеводородов, на наш взгляд, являются следствием необычной морфологии поверхности, тонкая структура которой в ходе реакции сохраняется.

Таким образом, катализаторы на основе СВС-интерметаллидов имеют большие перспективы для применения в процессах производства топлив из ненефтяного сырья.

Катализаторы гидродесульфирования (гидроочистки) нефтяных фракций

Очень большое значение в современной нефтепереработке и нефтехимии, в том числе с экологической точки зрения, имеют процессы очистки топлив и масел от серо- и азотсодержащих примесей. В настоящее время такая очистка осуществляется путем каталитического гидрирования продуктов, в результате которого сера и азот удаляются в виде, соответственно, сероводорода и аммиака (гидродесульфирование и гидродеазотирование). Важнейшим является именно процесс гидродесульфирования. Основным компонентом катализаторов этого процесса является молибден, а наиболее активными добавками – никель и/или кобальт.

Используя общую методику синтеза полиметаллических катализаторов из СВС-интерметаллидов, изложенную выше, нами были получены ряд образцов никель- и кобальт-молибденовых катализаторов гидроочистки. На рис. 38 представлен спектр РФА интерметаллидного прекурсора катализатора расчетного состава 80Mo-20Ni. Как можно видеть, основной фазой этого материала является смешанный высший интерметаллид молибдена и никеля с небольшой примесью низшего интерметаллида молибдена. Подобная практически монофазная структура сложных СВС-интерметаллидов довольно редко встречается в наших исследованиях. Следует ожидать, что в связи с этим фазовая структура получаемого катализатора также должна иметь свои особенности. Действительно, в спектре РФА катализатора 80Mo-20Ni, приведенном на рис. 39, обнаруживается, кроме фаз металлических Mo и Ni, только преобладающая фаза смешанного низшего интерметаллида MoNiAl.

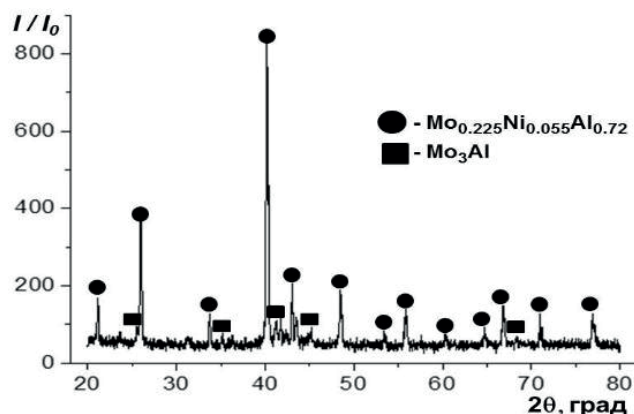


Рис. 38. Спектр РФА интерметаллида Mo-Ni-Al.

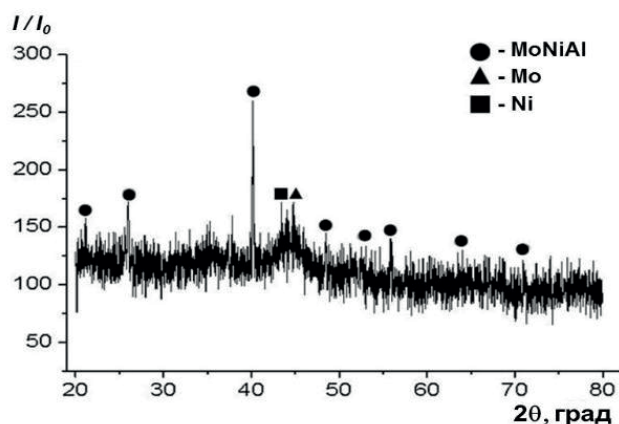


Рис. 39. Спектр РФА катализатора 80Mo-20Ni.

Рентгенофазовый состав кобальт-молибденового катализатора 65Мо-35Со (рис. 40) существенно отличается от предыдущего случая. Из фаз металлов обнаруживаются только фазы различных модификаций кобальта, а молибден существует лишь в форме оксида. Кроме того, сохраняется фаза высшего интерметаллида кобальта $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$. Одно из возможных объяснений такой ситуации, это повышенная концентрация кобальта в катализаторе. Кроме того, здесь опять проявляется отмеченное нами ранее сильное влияние химического состава катализатора на его фазовую структуру.

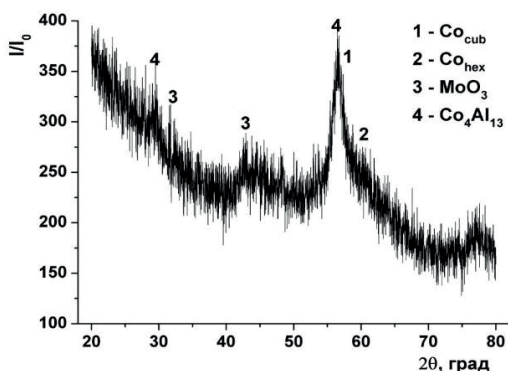


Рис. 40. Спектр РФА катализатора 65Мо-35Со.

Морфология поверхности никель-молибденового катализатора, приведенная на рис. 41, имеет свои особенности. Здесь также наблюдаются nanoобразования верхнего уровня в форме пластин, однако они меньше по внешним размерам, имеют более сглаженную, чем шестигранную форму и образуют сращенные совокупности. По данным табл. 13, поверхность этого катализатора в значительной степени обогащена никелем, содержание которого в некоторых точках превышает содержание молибдена.

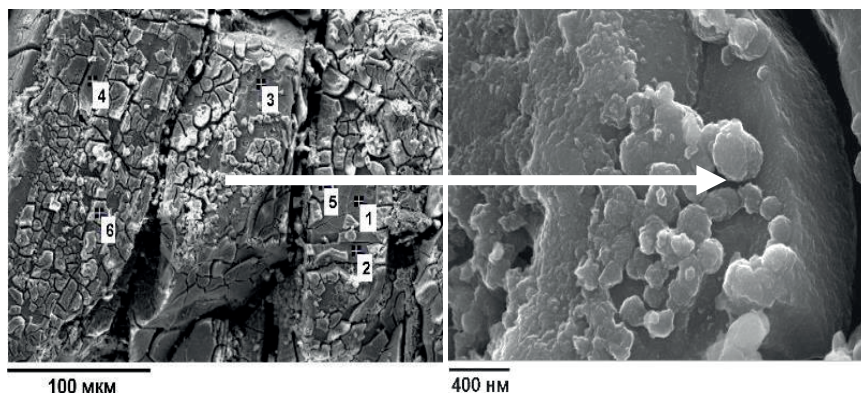


Рис. 41. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора 80Мо-20Ni.

Таблица 13. Элементный состав поверхности в точках на рис. 41.

№ точки	O, % масс.	Al, % масс.	Ni, % масс.	Mo, % масс.
1	30.4	0.8	21.5	47.3
2	30.2	0.9	19.8	49.1
3	33.5	1.0	20.9	44.6
4	34.4	1.7	38.6	25.3
5	18.7	1.6	56.9	22.8
6	29.7	1.9	44.1	24.3

Образец катализатора 80Mo-20Ni был испытан в реальных условиях на пилотной установке по тестированию промышленных катализаторов гидроочистки прямогонной дизельной фракции. Условия опытов: давление $P=3.5$ МПа, объемная скорость подачи сырья $V=1 \text{ ч}^{-1}$, соотношение H_2 :сырье = $300 \text{ нсм}^3/\text{см}^3$. Отметим, что катализатор не подвергался стандартной для промышленных образцов процедуре сульфидирования, т.е. перевода его в форму сульфидов путем обработки сероводородом или органическими сульфидами с целью повышения активности. Он также не был прокален перед реакцией – прием, часто применяемый для промышленных катализаторов для их активации. Тем не менее, как можно видеть в табл. 14, активность его оказалась очень высокой при температуре 350°C , и она возрастала с увеличением времени процесса. Степень очистки достигла 99.7%, что является очень хорошим показателем.

Таблица 14. Гидродесульфирование прямогонной дизельной фракции.

Катализатор	Продолжительность опыта, ч	Начальное содержание серы, м.д.	Содержание серы в катализате, м.д. при температуре опыта, $^\circ\text{C}$			
			250	320	350	400
80Mo-20Ni	2	9900	8285	92	56	130
	6	9900	8745	68	31	307

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании всего изложенного можно утверждать, что предложенный метод синтеза высокоактивных многофункциональных полиметаллических катализаторов на основе сложных многокомпонентных СВС-интерметаллидов, не содержащих благородных металлов, является новым и весьма перспективным подходом в химии гетерогенно-каталитических процессов. Метод отличается малостадийностью, энергоэффективностью, использует в качестве сырья дешевые компоненты (оксиды металлов) и дает возможность получать катализаторы заданного состава. Катализаторы на основе металлов группы железа с добавками различных промоторов были испытаны в процессах глубокого окисления, синтеза Фишера–Тропша и гидродесульфуривания, и проявили высокую активность и селективность. В восстановительных процессах катализаторы этого типа быстро активируются реакционной средой в начале процесса и не требуют предварительной под-

готовки. Особенностью микроструктуры всех исследованных катализаторов является наличие в их составе низших интерметаллидов, являющихся носителями разветвленной наноструктурированной оксо-металлической активной фазы. Эта фаза включает двухуровневые наноструктуры, верхний уровень которых состоит из правильных шестигранников диаметром 1–2 мкм и толщиной менее 100 нм, а нижний уровень в зависимости от состава может представлять собой гранулы или шестигранники с размерами 20–30 нм, или тонкую геометрическую субструктуру с характерными размерами < 10 нм. Такой тип структуры активной фазы, на наш взгляд, определяет высокую активность и селективность полученных катализаторов и особенности их функционирования в различных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Н. Санин, Д. М. Икорников, д. Е. Андреев, в. И. Юхвид. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминидов никеля / Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, №3 С.35-42.
2. V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov and V. Yukhvid, "Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting—SHS Process," Open Journal of Metal, Vol. 3 No. 2B, 2013, PP. 12-24. doi: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.
3. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Non-equilibrium processes and equilibrium products, Adv. Sci. Technol., 2006, v.45, P.36
4. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления со и углеводородов / Доклады АН. 2008. Т. 419. № 6. С. 775.
5. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов / Неорг. матер. 2009. Т. 45. № 7. С. 1.
6. С.И. Колесников, В.Н. Борщ, М.Ю. Кильянов, В.Н. Санин, В.И. Юхвид. Новая технология производства катализаторов дожигания / Нефть, газ и бизнес, 2012, №7, С.60-65.
7. С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов, В.Н. Борщ, Д.Е. Андреев, А.Б. Берберов, Д.С.Афонин. Влияние добавки марганца на формирование наноструктуры катализаторов дожигания СО / Нефть, газ и бизнес, 2012, №11, С.60-62.
8. Pugacheva E.V., Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Andreev D.E., Sanin V.N., and Yukhvid V.I. SHS-Produced Intermetallides as Catalysts for Deep Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons / Int. J. SHS. 2010. V. 19. № 1. P. 38.
9. Е.В. Пугачева, В.Н. Борщ, С.Я. Жук, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид. Полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе железа для процессов глубокого окисления / Российские нанотехнологии. 2015, Т.10, № 11-12, С. 12-17.
10. Borshch V. N., Pugacheva E. V., Zhuk S. Ya., Sanin V. N., Andreev D. E., and Yukhvid V. I. Deep Oxidation Catalysts Based on SHS-Produced Complex Intermetallics / Int. J. SHS. 2017. V. 26. № . P.124.
11. Санин В.Н., Борщ В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Юхвид В.И., Грива Ю.Н., Петров Д.В. Патент на полезную модель № 99070 от 04.06.2010 г.
12. Санин В.Н., Борщ В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Юхвид В.И., Грива Ю.Н., Петров Д.В. Патент РФ №2434678. Б.И. 2011. № 33.

13. Борщ В.Н., Елисеев О.Л., Жук С.Я., Казанцев, Р.В. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И., Лapidус А.Л. Новый класс полиметаллических катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂ на основе СВС-интерметаллидов / Докл. АН. 2013. Т. 451. № 4. С. 410.
14. В.Н.Санin, В.Н.Борщ, Д.Е.Андреев, Д.М.Икорников, Юхвид В.И., С.Я.Жук, А.Л. Лapidус, О.Л. Елисеев, Р.В. Казанцев. Патент РФ №2455065. Б.И. 2012. № 19.
15. Колесников И.М., Винокуров Б.В., Кильянов М.Ю., Колесников С.И., Чеховская О.М., Ипполитова Л.А., Борщ В.Н. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения высокоэффективных катализаторов гидрообессеривания / Нефть, газ и бизнес. 2011. № 10. С. 45.
16. С.И. Колесников, В.Н. Борщ, М.Ю. Кильянов, Е.В. Иванов, В.И. Юхвид, П.А.Гущин. Повышение активности СВС-нанокатализаторов гидроочистки дизельных топлив путем подбора выщелачивающих агентов / Химия и технология топлив и масел, 2012, №5, С.7-10.
17. В. Н. Борщ, Е. В. Пугачева, С. Я. Жук, В. Н. Санin, Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид, О. Л. Елисеев, Р. В. Казанцев, С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. Л. Лapidус. Полиметаллические катализаторы синтеза Фишера-Тропша и гидродесульфирования, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Кинетика и катализ, 2015, Т. 56, № 5, С. 690.

Глава 17

ТЕРМИЧЕСКОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ

София Айдинян^{1,2}, Сурен Харатян^{1,2}

1-Институт Химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, ул. П. Севака 5/2,
Ереван, 0014, Армения

2-Ереванский государственный университет, ул. А. Манукяна, 1, Ереван, 0025, Армения
suren@ichph.sci.am

DOI: 10.31857/S9785907036383000017

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез горения (СГ) представляет собой экзотермическую химическую реакцию, которая, инициированная локально с помощью внешнего теплового источника, протекает в самораспространяющемся режиме, приводящем к образованию твердых продуктов [1-5]. Отличительными особенностями СВС являются высокие температуры (500-3500 °C), высокие скорости нагрева вещества в волне горения (от 10² до 10⁶ °C/с) и короткие времена реакции (порядка секунд или минут).

СВС получил большое внимание как инновационный метод синтеза передовых материалов, включая керамику, интерметаллиды, композиты, а также индивидуальные металлы. СВС обеспечивает получение широкого спектра материалов в виде порошков, пористых материалов, беспористых компактов, отливок и покрытий. В результате СВС демонстрировал большую гибкость, позволяя производить широкий ассортимент изделий практически на одном и том же оборудовании [1]. До настоящего времени методом СВС синтезировано более трех тысяч веществ и материалов и создан ряд производств на его основе.

По сравнению с традиционными методами синтеза материалов в высокотемпературных печах, СВС имеет ряд очевидных преимуществ, а именно:

1. низкое потребление энергии,
2. простое и компактное оборудование,
3. высокая производительность и эффективность,
4. высокая чистота продуктов из-за явления самоочистки при высоких температурах, а также экологическая безопасность,
5. способность к масштабированию и т. д.

Существенным ограничением для более широкого применения метода СВС является использование только высококалорийных реагирующих смесей, позволяющих генерировать достаточное количество энергии. Однако часто, несмотря на высокую экзотермичность реакций, они не могут протекать в самоподдерживающемся режиме из-за сильного диффузионного

торможения. С другой стороны, реакции с очень высоким тепловым эффектом также непригодны для синтеза материалов, поскольку они протекают слишком бурно, в неконтролируемом взрывном режиме, приводящем к неполному превращению реагентов, испарению исходных реагентов и промежуточных продуктов, и т.п.

Чтобы преодолеть эти недостатки (например, активировать низкокалорийные системы и/или преодолеть диффузионные барьеры) и расширить возможности СВС для синтеза материалов в контролируемом температурном режиме, представляется многообещающим метод сопряжения реакций [6].

Явление термического сопряжения реакций в едином процессе горения давно известно и применялось, в частности, для выплавки чугуна (доменный процесс) [7]. В [6] термически связанные и химически независимые реакции в СВС были проанализированы профессором А.Г. Мержановым в простейшей формулировке, а именно при протекании сильно- и слабоэкзотермических реакций в пространственно разделенных смесях. Впоследствии эта идея была разработана в [8] для пространственно перемешанных систем.

Действительно, практически в большинстве случаев сопряжение химических реакций происходит в перемешанных смесях, которые находятся термически в более выгодном положении. В этом случае нет необходимости рассматривать теплопередачу между сопряженными реакциями (смесями), так как они находятся в одинаковых тепловых условиях. Основной проблемой, которая должна быть решена в этом случае, является разделение целевого продукта из возможных вторичных продуктов. Заметим, что эта проблема вообще не возникает в случае пространственно разделенных смесей. В рассматриваемом случае проблема может быть решена с помощью соответствующего выбора состава сопряженных пар, что будет показано ниже на примере ряда систем.

Другими отличительными преимуществами метода сопряжения реакций в СВС являются: (I) создание методологий, которые облегчают проектирование материалов с требуемой микро(нано) структурой и соответствующими свойствами; (II) интенсификация высокоэкзотермических твердофазных реакций с сильным диффузионным торможением; (III) расширение концентрационных пределов горения. В последнем случае метод сопряжения в основном влияет на кинетику и механизм реакций, что является явным свидетельством каталитического влияния добавок.

В настоящей работе рассматриваются некоторые аспекты и возможные схемы сопряжения реакций, протекающие совместно в волне СВС в пространственно интегрированных и квазигомогенизированных смесях для синтеза передовых материалов. Представлены также новые данные, полученные за последние 2-3 года.

Прежде всего, необходимо различать термические и кинетические аспекты сопряжения. В первом случае для обеспечения самоподдерживающегося режима реакции необходимо изменить общую экзотермичность процесса, а также повлиять на состояние равновесия, изменив (увеличивая) температуру реакции.

Для кинетического сопряжения обязательным условием является химическая/кинетическая связанность реакций. Высокая скорость реакции мо-

жет быть достигнута путем изменения механизма общей реакции. Интересно отметить, что в некоторых случаях такое сопряжение сопровождается не увеличением, а скорее уменьшением температуры процесса.

На основе вышесказанного можно выделить следующие схемы сопряжения реакций, которые расширяют возможности создания новых энергоэффективных процессов:

- чисто термическое сопряжение реакций,
- химическое или кинетическое сопряжение реакций,
- термо-химическое (термо-кинетическое) сопряжение реакций.

Первое - термическое сопряжение может быть организовано как в пространственно разделенных, так и в перемешанных смесях, в то время как второй и третий типы могут быть реализованы только в перемешанных смесях.

Явление сопряжения реакций в СВС было использовано и развивалось на протяжении многих лет в работах Боровинской и др. [9-13], Харатяна и др. [14-55], Мура и др. [3,56], Чен и др. [57,58], Пушкинского и др. [59], Жан и др. [60] и др. для синтеза порошков, сплавов и слитков.

Рассмотрим каждый тип сопряжения отдельно, основываясь на примерах, представляющих практический интерес.

I. Тепловое сопряжение реакций

В этом случае сопряженная пара обязательно состоит из сильноэкзотермической и слабоэкзотермической (или эндотермической) независимых реакций. Отметим, что основная - целевая реакция может быть либо сильноэкзотермическая (донорная реакция), либо слабоэкзотермическая (акцепторная реакция). Некоторые типичные примеры таких реакций приведены в таблице 1 и обсуждаются ниже.

Таблица 1. Термически сопряженные реакции.

N	Термодинамическое рассмотрение			Экспериментальные результаты		Ссылки
	Донорная реакция	Акцепторная реакция	Конечные продукты; $T_{ад}$, K	Конечные продукты	T_r , K	
1	Mg + тефлон, $T_{ад}=3600K$	W+C, $T_{ад}=950K$	WC, MgF_2 ; 2900	97wt % WC, 3wt % MgF_2	2750	[24,60]
2	Mg + тефлон, $T_{ад}=3600K$	2Mo+C, $T_{ад}=930K$	Mo_2C , MgF_2 ; 2440	93wt % Mo_2C , 7wt % MgF_2	2000	[27,28]
3	Mg + тефлон, $T_{ад}=3600K$	3Cr+2C, $T_{ад}=930K$	Cr_3C_2 , MgF_2 ; 1630	Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, MgF_2	1620	[25,26]
4	Mg + тефлон, $T_{ад}=3600K$	Si+C, $T_{ад}=1650K$	SiC, MgF_2 ; 1825	SiC, MgF_2	1750	[61]
5	C + O ₂ , $T_{ад}=3400 K$	$BaO_2 + TiO_2$, $T_{ад}=760 K$	$BaTiO_3$; 1000-1880	$BaTiO_3$	1400	[62]
6	C + O ₂ , $T_{ад}=3400 K$	$Fe_3O_4 + 3C$, $T_{ад}=300 K$	Fe(L); 1800-2000	Fe(L)	1900	[7]
7	Ti + C, $T_{ад}=3290 K$	3Cr + 2C, $T_{ад}=940 K$	TiC, Cr_3C_2 ; 1670-2600	TiC, Cr_3C_2 (TiC- Cr_3C_2) _{ss} *	2200	[56]

N	Термодинамическое рассмотрение			Экспериментальные результаты		Ссылки
	Донорная реакция	Акцепторная реакция	Конечные продукты; $T_{ал}$, K	Конечные продукты	T , K	
8	$Ti + C$, $T_{ал} = 3290$ K	$W + C$, $T_{ал} = 950$ K	TiC , WC ; 2200-2700	TiC , WC ($TiC-WC$)ss	2500	[11]
9	$3Si + 2N_2$, $T_{ал} = 2300$ K	$Si + C$, $T_{ал} = 1870$ K	SiC , Si_3N_4 ; 1970-2300	$SiC-Si_3N_4$	2000	[37,38]
10	$Mo + 2Si$, $T_{ал} = 1925$ K	$Si + C$, $T_{ал} = 1870$ K	$MoSi_2$, SiC ; 1900	$MoSi_2-SiC$ (≤ 10 wt % SiC)	1900	[39,41]
11	$Mg + \text{тефлон}$, $T_{ал} = 3600$ K	$(Cr+2Si) + 4(Si+C)$, $T_{ал} = 1700$ K	$CrSi_2$, SiC , 10% MgF_2 ; 2100	$CrSi_2-SiC$, MgF_2	2000	[40]
12	$Mg + \text{тефлон}$, $T_{ал} = 3600$ K	$(W+2Si) + 6(Si + C)$, $T_{ал} = 1800$ K	WSi_2 , SiC , 5% MgF_2 ; 2270	WSi_2-SiC , MgF_2	2250	[15]
13	$(C_8H_8)_n + xNH_4NO_3$, $T_{ал} = 2300$ K	$NiO + C$, $T_{ал} = 300$ K	Ni , CO/CO_2 , N_2 , H_2O ; 1200	Ni	1150	[30,31]
14	$(C_8H_8)_n + xNH_4NO_3$, $T_{ал} = 2300$ K	$Cu_2O + C$, $T_{ал} = 600$ K	Cu , CO/CO_2 , N_2 , H_2O ; 1130	Cu	1080	[30,31]
15	$(C_8H_8)_n + xNH_4NO_3$, $T_{ал} = 2300$ K	$Co_3O_4 + C$, $T_{ал} = 400$ K	Co , CO/CO_2 , N_2 , H_2O ; 1300	Co	1230	[30,31]

*твердый раствор

1. Синтез простых соединений

Для синтеза простых соединений с низким тепловым эффектом, они сопрягаются с высококалорийной реакцией, повышающей температуру суммарного процесса. Выбор таких реакций основан на идее, что продукты донорной реакции представляют собой либо газы, либо легко удаляемые вещества. Рассмотрим некоторые типы донорных смесей.

1.1. Использование высококалорийной смеси Mg+тефлон

Ряд систем $Me-C$ характеризуется низкой экзотермичностью, и/или диффузия углерода в карбидной фазе довольно медленна. Поэтому синтез карбидов из элементов подразумевает преодоление как теплового, так и диффузионного барьеров (например, системы $W-C$, $Mo-C$, $Cr-C$ и др.). Для выполнения термической активации процесса карбидизации в системах $Me-C$ в [24-28] в качестве донорной добавки использовалась смесь Mg +тефлон. Последнее является подходящей добавкой из-за чрезвычайно высокой экзотермичности, в результате чего даже небольшое количество этой смеси достаточно для значительного повышения температуры процесса. Кроме того, в качестве побочного продукта образуется лишь небольшое количество фазы MgF_2 , которое можно легко удалить кислотной обработкой. В [61] для прямого получения карбида кремния из элементной смеси $Si+C$ к исходным реагентам добавляли высококалорийную смесь Mg +тефлон в количестве до 25%.

В таблице 1 (No. 1-4) приведены некоторые примеры для синтеза карбидных фаз с низкой теплотой образования, такие как WC , Mo_2C , Cr_3C_2 , SiC , где роль высококалорийной реакции играет смесь Mg +тефлон. Рассмотрим один пример более подробно.

СВС карбида молибдена. Теплота образования карбида молибдена довольно низкая (для Mo_2C : $\Delta H = -13,75$ ккал/моль, $T_{ад} = 930$ К), что не обеспечивает самоподдерживающийся режим карбидизации Mo в обычных условиях [27,28]. Для оценки влияния донорной реакции Mg +тефлон на тепловой режим интегрированного процесса проводился термодинамический анализ. Было показано, что добавление даже небольшого количества донорной смеси ($m=6$ масс.%) может существенно повысить температуру комбинированного процесса и сделать возможным самоподдерживающийся режим образования карбида молибдена. В оптимальных условиях выход Mo_2C составляет $\sim 93\%$ ($m=8.5$ масс.%). СЭМ исследования показывают, что морфология конечного продукта определяется процентным содержанием донорной реакции (см. СЭМ изображения, рис. 1). При низком содержании высококалорийной смеси (низкая T_r) форма и размер частиц карбида близки к исходным частицам Mo (рис. 1б). При большом количестве донорной смеси, когда температура горения становится выше точки плавления эвтектики $Mo-Mo_2C$, карбидная фаза образуется кристаллизацией из расплава. В этом случае зерна Mo_2C имеют форму хорошо сформированных кристаллов (рис. 1в). Средний размер карбидных зерен намного превышает размер исходных частиц Mo и достигает 20-30 мкм.

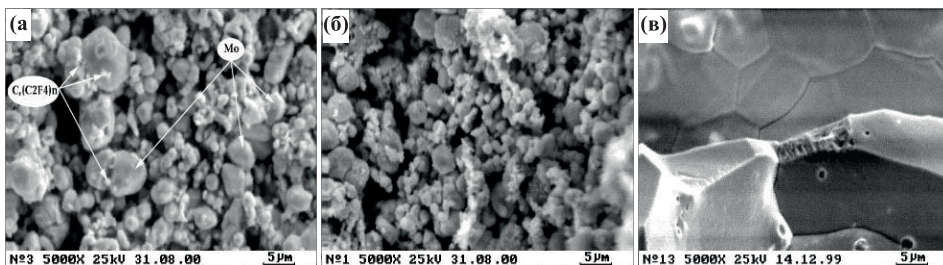


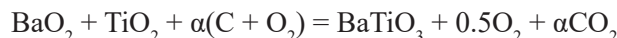
Рис. 1. СЭМ изображения исходной смеси (а), Mo_2C , образованного прямой карбидизацией Mo , $T_r=1400^\circ C$ (б) и кристаллизацией из расплава, $T_r=2300^\circ C$ (в).

1.2. Использование углерода в качестве топлива

Другим способом повышения температуры процесса является использование углерода в качестве топлива, которое не образует каких-либо конденсированных побочных продуктов. Ниже приведены два примера (No. 5 и 6, таблица 1): первый - древний процесс выплавки чугуна, и второй - синтез наноструктурированного $BaTiO_3$. В обоих случаях отсутствует образование вторичных конденсированных продуктов. Во время первого процесса железная руда загружается вместе с коксом в доменную печь, где одна часть кокса сгорает и увеличивает температуру, а другая - восстанавливает железо из оксидов.

Синтез наноструктурированного $BaTiO_3$. В так называемом процессе “синтез сжиганием углерода” (CCS), для получения сложных оксидов в ре-

жиме горения также используется углерод. Общее уравнение реакции для получения титаната бария имеет следующий вид:



Сопряжение реакций в данном случае не только повышает температуру процесса, обеспечивая самоподдерживающийся режим протекания реакции, но также, благодаря высокой скорости выделения газообразного CO_2 , способствует образованию высокопористого порошка BaTiO_3 с размером частиц 50-500 нм [62].

1.3. Использование высококалорийной смеси СН-полимер + нитрат

Еще одним способом повышения температуры процесса является использование высококалорийной смеси СН-полимер + нитрат аммония, которая также не образует побочных конденсированных продуктов (No. 13-15, таблица 1). Этот подход был использован нашей исследовательской группой для восстановления ряда металлов (Ni, Cu, Co и т. д.) из различных сырьевых материалов (оксиды, карбонаты, нитраты и т. д.) [30-36].

Отметим, что реакция между прекурсорами (например, MeO + СН-полимер + нитрат аммония) обеспечивает быстрое взаимодействие при умеренных температурах. Кроме того, интенсивное выделение газов способствует синтезу тонких металлических порошков.

Восстановление кобальта по реакции $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{ПС}(\text{полистирол}) + \text{NH}_4\text{NO}_3$. Для восстановления оксидов кобальта и получения порошка кобальта в самоподдерживающемся режиме горения слабозкотермическая ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{ПС}$) реакция была сопряжена с высокоэкзотермической реакцией $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{ПС}$ (высококалорийная смесь - ВС) [31,36]. Результаты термодинамических расчетов для восстановления Co из оксида Co_3O_4 показали возможность образования порошка Co, как единственного конденсированного продукта в широком диапазоне состава исходной смеси с достаточно высокой температурой горения. Далее экспериментально были изучены особенности горения в системе (Co_3O_4 -ПС-нВС) в зависимости от состава исходной смеси (количество добавки «ВС»).

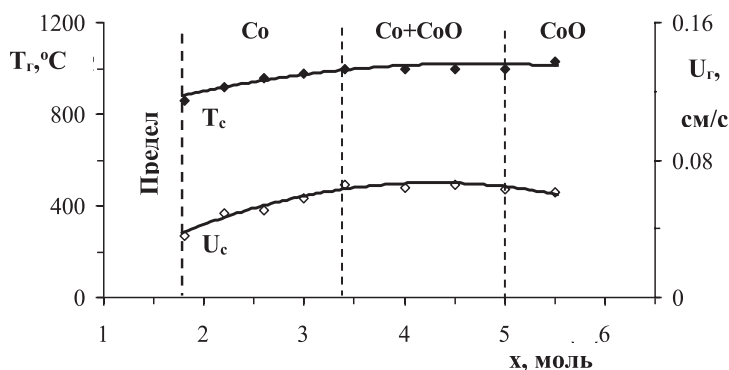


Рис. 2. Параметры горения (T_g и U_g) смеси Co_3O_4 -ПС- $x\text{NH}_4\text{NO}_3$ в зависимости от количества нитрата аммония (х).

Процесс восстановления металла и морфология частиц контролировались путем изменения количества ВС. Было также обнаружено существование пределов горения по количеству ВС в исходной смеси. Измеренные значения T_r и U_r как функции n представлены на рис. 2.

2. СВС композитов

Термическое сопряжение является мощным инструментом, особенно для синтеза композитов. Рассматриваются три варианта:

Первый путь: один из составных частей композита имеет низкий тепловой эффект образования, другой, наоборот, высокий. При этом побочные продукты вообще отсутствуют.

Примеры: синтез композитов $TiC-WC$; $TiC-Cr_3C_2$, Si_3N_4-SiC , $MoSi_2-SiC$ и т. д. [11,37-39,56]. В таблице 1 (No. 7-10) представлены некоторые расчетные и экспериментальные результаты для синтеза ряда композитов таким путем.

Реакция образования TiC ($Ti+C \rightarrow TiC$) сильно экзотермична с адиабатической температурой 3290 К, что позволяет объединить ее с такими слабоэкзотермическими реакциями, как образование карбидов хрома и вольфрама, и синтезировать композиционные порошки $TiC-Cr_3C_2$ и $TiC-WC$ в широком диапазоне содержания составляющих компонентов.

Композиционные порошки Si_3N_4-SiC с широким диапазоном вариации состава были синтезированы в одностадийном режиме горения, направленным на получение продуктов с различными микроструктурами (столбчатый, волокнистый, мелкозернистый). Композиты Si_3N_4-SiC , с содержанием 5-60% SiC , могут быть синтезированы в одностадийном режиме путем сжигания смесей кремния с углеродом в азоте за счет экзотермичности реакции $Si + N_2$. Метод термического разбавления позволяет значительно увеличить содержание $\alpha-Si_3N_4$ в продуктах, но одновременно увеличивается и количество непрореагировавшего кремния. Однако использование тефлона в качестве активирующего компонента позволяет синтезировать композиты Si_3N_4-SiC с содержанием SiC от 0 до 100% [38].

Для синтеза композиционных порошков $MoSi_2-SiC$ в режиме горения использовались реакционные пары $Mo+2Si$ и $Si+C$, хотя умеренная экзотермичность реакции $Mo+2Si$ позволяет синтезировать композиционный материал с содержанием SiC не более 10% [39].

Второй путь: оба компонента композита имеют низкий тепловой эффект образования. Это особый случай: для повышения температуры требуется дополнительная (третья) - высококалорийная реакция.

Для такого сопряжения типичны следующие примеры: синтез WSi_2-SiC , $CrSi_2-SiC$, $MoSi_2-nSiC$ ($n \gg 1$) и т.д. [15, 40, 41]. В этом случае использовалась высококалорийная смесь Mg +тефлон. Использование метода термического сопряжения позволяет синтезировать эти композиты из элементных порошков в самоподдерживающемся режиме с широким диапазоном состава (от 10 до 90 мас.%) [15]. Побочный продукт (MgF_2) легко удаляется кислотной обработкой.

Таблица 2. Кинетически сопряженные реакции.

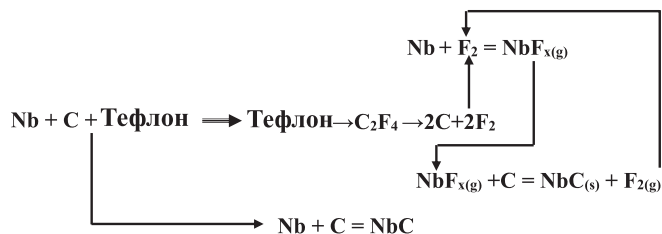
N	Термодинамическое рассмотрение			Экспериментальные результаты		
	Реакция 1	Реакция 2	Конечные продукты, $T_{ад}, K$	Конечные продукты	T_p, K	Ссылки
1.	$Ti + C$ $T_{ад} = 3290K$	$Ti + (C_8H_8)_n$ $T_{ад} = 2800K$	TiC 2800-3290	TiC	2000	[22]
2.	$3SiO_2 + 4Al + 3C$ $T_{ад} = 2325K$	$Al_2O_3 + \text{тефлон}$ $T_{ад} = 1550K$	$SiC + Al_2O_3$ (осн.), AlF_3 (следы) 2325-2330	SiC усы, Al_2O_3 , AlF_3 (следы)	2200	[21,53,63]
3.	$Nb + (C_2F_4)_n$ $T_{ад} = 3750K$	$Nb + C$ $T_{ад} = 2830K$	NbC 2840-3000	NbC	2470	[23,29]
4.	$MoO_3(k) + Al$ $T_{ад} = 3800K$	$MoO_3(k) + Si$ $T_{ад} = 2800K$	Mo, SiO_2, Al_2O_3 3000	$Mo, (SiO_2 \cdot Al_2O_3)$	2500	[64,65]
5.	$MoO_3(c) + Al$ $T_{ад} = 3800K$	$MoO_3(k) + FeSi_x$ $T_{ад} = 2100K$	Fe, Mo, SiO_2, Al_2O_3 2200	$Fe-Mo$ сплав, $(SiO_2 \cdot Al_2O_3)$ оксидный шлак	2200	[64,65]

Третий путь: две экзотермические реакции. Формально сопряжение реакций имеет место также при совместном протекании двух реакций, каждая из которых может самостоятельно протекать в режиме горения. Этот тип сопряжения часто используется с целью одностадийного синтеза композитов, обеспечивающего его однородность по составу и структуре. Вот несколько примеров: $TiC-TiB_2$; $MoSi_2-Si_3N_4$; $TiN-Si_3N_4$; $TiC-TiN$; $NbC-NbN$; $TaC-TaN$; $NbC-ZrN$; и т. д. [42, 58].

II. Кинетическое сопряжение реакций

Другим типом сопряжения реакций является кинетическое сопряжение. Как уже упоминалось выше, суть кинетического сопряжения - это обеспечение протекания реакций в режиме горения без существенного влияния на тепловой режим. Иногда это способствует увеличению селективности и выхода целевого продукта. Рассмотрим некоторые из них более подробно (таблица 2).

1. СВС композита SiC/Al_2O_3 [21,53-55,63]. Взаимодействие $3SiO_2 + 4Al + 3C$ характеризуется высокой экзотермичностью ($T_{ад} = 2325 K$), однако инициирование самоподдерживающегося режима реакции затруднено из-за существования защитной оксидной пленки на поверхности частиц алюминия. Было показано, что добавление небольших количеств тефлона (0.20 – 0.25 масс.%) к исходной смеси может резко ускорить общую реакцию из-за взаимодействия $Al_2O_3 + \text{тефлон} \rightarrow AlF_3 + CO$ ($T_{ад} = 1550 K$), приводящего к удалению оксидной пленки и образованию композита SiC/Al_2O_3 . Отметим, что небольшие порции этой реакции не влияют на термический режим процесса горения. Она действует только кинетически, активируя частицы Al путем удаления оксидной пленки. Установлено, что полученные конечные продукты содержат хорошо сформированные гексагональные кристаллы оксида алюминия и мелкозернистого карбида кремния (рис. 3а). Наличие тефлона обеспечивает также газофазный перенос реагентов (SiF_4 ,



Образовавшиеся газообразные промежуточные продукты обеспечивают не только газозапасный перенос Nb, но и, что очень важно, путем травления межзеренных границ вызывают разрушение зерен Nb на мелкие частицы (см. рис. 4б), что облегчает их быструю карбидизацию по прямому твердофазному механизму. Газотранспортная роль NbF_3 подтверждается проведением модельных экспериментов, вводя твердый NbF_3 в исходную смесь в качестве активатора вместо тефлона. Результаты этих исследований показали, что для протекания реакции карбидизации Nb в режиме горения достаточно ввести в исходную смесь Nb + C только 0.0045 моль NbF_3 (или 0.7 масс.%).

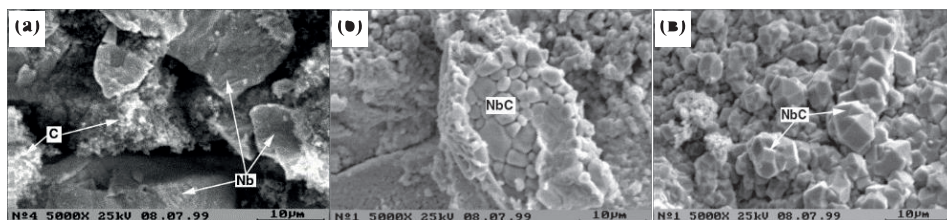
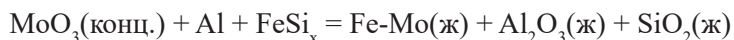


Рис. 4. СЭМ изображения (а) исходной смеси Nb + C и (б,в) NbC, полученные из смеси Nb + C + 0.5% тефлон.

3. Прямая выплавка сплава Fe-Mo из обожженного концентрата Mo [64, 65]

Около 70% произведенного в мире молибдена используется для выплавки сплавов Fe-Mo. Для этой цели обычно используют силикатермическое восстановление обожженного концентрата Mo, который содержит ~85% MoO_3 , а также другие оксиды (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3). Отметим, что, несмотря на то, что реакция $\text{MoO}_3(\text{конц.}) + \text{Si} = \text{Mo}(\text{тв.}) + \text{SiO}_2(\text{ж})$ достаточно экзотермична ($T_{\text{ад}} = 2800\text{K}$), она не протекает в режиме горения, обусловленного определенными проблемами с иницированием. Однако введение ~5% Al в исходную смесь облегчает иницирование реакции горения. Но даже в этом случае разделение конечных продуктов не происходит, поскольку температура горения меньше температуры плавления молибдена. Для решения этой проблемы кремний заменяется ферросилицием, FeSi_x (дешевое и многотоннажное производство). Замена Si сплавом FeSi_x способствует образованию Fe-расплава, в котором Mo растворяется (см. диаграмму состояния Mo-Fe, рис. 5).



В результате, вместо твердого Mo, образуется относительно легкоплавкий сплав Fe-Mo с дальнейшим разделением фаз тяжелого сплава Fe-Mo из легкого оксидного шлака.

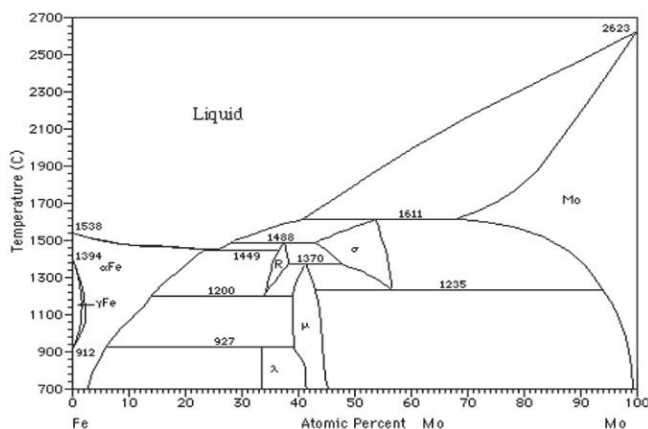


Рис. 5. Фазовая диаграмма Fe-Mo.

Можно констатировать, что в этом случае также тепловой фактор не имеет заметной роли. Следовательно, это действительно кинетическое сопряжение реакций (восстановление алюминием и кремнием), что позволяет также разделять конечный продукт, когда вместо Si используется сплав FeSi_x .

III. Термо-кинетическое сопряжение реакций

Часто термическое и кинетическое сопряжения реакций имеют место одновременно, и тогда мы имеем дело с так называемым термо-кинетическим сопряжением реакций.

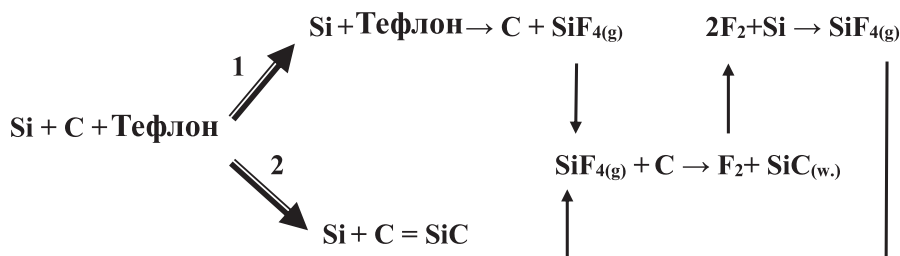
Комбинация термических и кинетических факторов взаимодействия реакций часто обеспечивает также:

- высокую селективность и увеличение выхода целевого продукта,
- разделение фаз целевого продукта от вторичных и т. д.

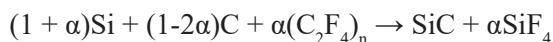
Рассмотрим несколько интересных примеров термо-кинетически сопряженных реакций (таблица 3).

1. Синтез нанопорошка карбида кремния [14,66]

Теплота образования карбида кремния недостаточна ($T_{\text{ад}} = 1870 \text{ K}$), чтобы обеспечить самоподдерживающийся режим его образования из элементов в обычных условиях. Чтобы решить проблему, впервые в 1991 году нашей группой был применен тефлон в качестве активной добавки [14]. Реакция $\text{Si} + \text{тефлон}$ играет двойную роль. Во-первых, происходит высокоэкзотермическая реакция между кремнием и тефлоном, повышая температуру горения. Во-вторых, тефлон действует как промотор, и даже его небольшое количество обеспечивает самоподдерживающийся режим образования SiC согласно нижепредставленному механизму:



Образующиеся газообразные/жидкие фториды отвечают за резкое увеличение скорости реакции. Добавление тефлона влияет на механизм реакции и приводит к образованию нанопорошков и усов SiC. С увеличением содержания тефлона в исходной смеси увеличивается доля SiC в виде усов. Оптимальные параметры для получения карбида кремния по реакции:



следующие: $\alpha = 0.035-0.045$, $T_{\text{ад}} = 2200-2350\text{K}$, что дает $\sim 90\%$ SiC [14]. С увеличением α увеличивается относительное количество нитевидных кристаллов SiC. После этой работы были опубликованы многочисленные статьи, посвященные синтезу карбидов с использованием тефлона в качестве активированной добавки [17,21,59,67-73].

Таблица 3. Термо-кинетически сопряженные реакции.

N	Термодинамическое рассмотрение			Экспериментальные результаты		
	Донорная реакция	Акцепторная реакция	Конечные продукты, $T_{\text{ад}}, \text{K}$	Конечные продукты	T, K	Ссылки
1.	Si + тефлон $T_{\text{ад}} = 4000\text{K}$	Si + C $T_{\text{ад}} = 1870\text{K}$	SiC, SiF ₄ (г) 2400	SiC, SiF ₄ (г)	2000	[14]
2.	Zr + тефлон $T_{\text{ад}} \approx 4000\text{K}$	Zr + Ni $T_{\text{ад}} = 1230\text{K}$	ZrNi, ZrC, ZrF ₄ (г) 1300-2000	ZrNi, Ni ₁₀ Zr, ZrC, ZrF ₄ (г)	1800	[19] [20]
3.	MoO ₃ + Mg $T_{\text{ад}} = 3900\text{K}$	MoO ₃ + C $T_{\text{ад}} = 750\text{K}$	Mo, MgO, CO 1300-2700	Mo, MgO	2300	[50] [45]
4.	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ + Mg $T_{\text{ад}} = 2600\text{K}$	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ + C $T_{\text{ад}} = 300\text{K}$	Mo, MgO, NH ₃ , H ₂ O, CO 1200-2600	Mo, MgO	2300	[74]
5.	Na ₂ WO ₄ + 3Mg $T_{\text{ад}} = 1900\text{K}$	Na ₂ WO ₄ + CaF ₂ $T_{\text{ад}} = 400\text{K}$	W, MgO, NaF, CaO 2200	W, MgO, NaF, CaO	2000	[51]
6.	MoO ₃ + 3Mg $T_{\text{ад}} = 3900\text{K}$	MoS ₂ + 2Zn $T_{\text{ад}} = 1230\text{K}$	Mo, ZnS, MgO 1750-2500	Mo, ZnS, MgO (осн.), Zn _{0.68} Mg _{0.32} S MgS(следы)	1900	[75]
7.	Cr + Teflon $T_{\text{ад}} = 3150\text{K}$	3Cr + 2C $T_{\text{ад}} = 930\text{K}$	Cr ₃ C ₂ , CrF ₂ 1520	Cr ₃ C ₂ , CrF ₂	1600	[25,26]
8.	Si + Teflon $T_{\text{ад}} = 4000\text{K}$	(Mo + 2Si) + 20(- Si + C) $T_{\text{ад}} = 1880\text{K}$	MoSi ₂ , SiC, SiH ₄ (г) 1900-2200	MoSi ₂ -20SiC	1900	[39,41]

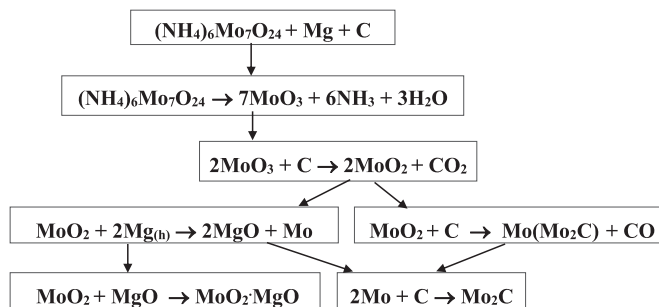
N	Термодинамическое рассмотрение			Экспериментальные результаты		
	Донорная реакция	Акцепторная реакция	Конечные продукты, $T_{ад}, K$	Конечные продукты	T, K	Ссылки
9.	$CuWO_4 + Mg$, $T_{ад} = 3500K$	$CuWO_4 + C$, $T_{ад} = 320K$	Cu, W, MgO , CO/CO_2 , 1000-2500	Cu, W, MgO , CO/CO_2	1500	[77]
10.	$CuMoO_4 + Mg$, $T = 3300K$	$CuMoO_4 + C$, $T_{ад} = 400K$	Cu, Mo, MgO , CO/CO_2 , 1000-2500	Cu, Mo, MgO , CO/CO_2	1600	[76]
11	$MoO_3 + Mg$, $T_{ад} = 3900K$, $CuO + Mg$, $T_{ад} = 3100K$	$MoO_3 + C$, $T_{ад} = 750K$, $CuO + C$, $T_{ад} = 830K$	Cu, Mo, MgO , CO/CO_2 , 1000-2500	Cu, Mo, MgO , CO/CO_2	1550	[46,47]
12	$WO_3 + Mg$, $T_{ад} = 3500K$, $CuO + Mg$, $T_{ад} = 3100K$	$WO_3 + C$, $T_{ад} = 650K$, $CuO + C$, $T_{ад} = 830K$	Cu, W, MgO , CO/CO_2 , 1000-2500	Cu, W, MgO , CO/CO_2	1600	[48,49]

2. Восстановление MoO_3 смесью $Mg + C$

В [50] изучена возможность самоподдерживающейся реакции в смесях MoO_3 - Mg - C с образованием порошка молибдена. Следует отметить, что горение смеси MoO_3 с магнием характеризуется высоким значением энтальпии (-1060 кДж/моль) и температурой горения ($\sim 3000^\circ C$). Эта высококалорийная реакция протекает очень бурно, в неконтролируемом режиме горения, приводящем к испарению значительного количества исходных реагентов. Для смягчения условий реакции и уменьшения температуры горения, она сопрягалась с слабозкотермической реакцией восстановления триоксида молибдена углеродом. Сопряжение этих реакций позволяет плавно регулировать температуру процесса и осуществить восстановление MoO_3 в контролируемом режиме горения и синтезировать мелкие порошки Mo . При этом было установлено, что общая реакция не является простым суммированием двух составных реакций, а протекает ступенчато по схеме: $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$. Реакция начинается с карботермического восстановления MoO_3 в MoO_2 . Однако основной реакцией, ответственной за тепловыделение и температуру горения, является восстановление MoO_2 магнием [45].

3. Прямое восстановление парамолибдата аммония смесью ($Mg+C$) [44,74]

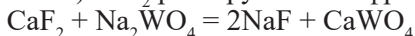
Следующий пример также связан с восстановлением Mo , но из другого сырья, а именно из парамолибдата аммония (ПМА), комбинированным восстановителем $Mg+C$. Парамолибдат аммония является промежуточным продуктом в промышленном многоступенчатом процессе производства Mo . Согласно схеме восстановления ПМА смесью $Mg+C$ перед началом процесса восстановления ПМА разлагается, и дальнейшие реакции протекают аналогично схемы восстановления MoO_3 . Заметим, однако, что в зависимости от температуры реакции и количества углерода, возможно также образование карбида молибдена по реакциям, приведенным ниже:



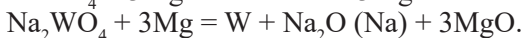
4. Восстановление вольфрамата натрия магнием [51]

Восстановление вольфрамата натрия (Na_2WO_4) магнием, благодаря умеренной температуре горения ($T_{\text{ад}}=1900\text{K}$), может стать перспективным способом получения порошка вольфрама. Однако образование оксида натрия и газообразного натрия во время восстановления усложняют процесс и делают его небезопасным. Было установлено, что введение небольших количеств CaF_2 в исходную смесь не только эффективно связывает образовавшийся оксид натрия и натрий, но и играет важную роль в механизме реакции.

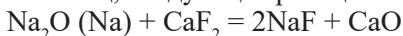
Исследования показали, что на ранней стадии процесса (при температуре 550°C) CaF_2 реагирует с вольфратом натрия по следующей реакции:



Затем сразу после плавления Mg происходит восстановление вольфраматов согласно реакциям:



Наконец, следующая реакция:

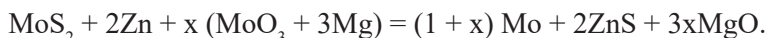


связывает нежелательные побочные продукты. Дальнейшие эксперименты показали, что все окислы, образующиеся во время горения, могут быть легко удалены путем выщелачивания продуктов с использованием 10%-ного раствора соляной кислоты при комнатной температуре. РФ анализ порошка после кислотного обогащения показал дифракционные пики только металлического вольфрама. Согласно СЭМ исследованиям, размер частиц вольфрама составил от 100 до 500 нм.

5. Восстановление смеси $\text{MoS}_2 + \text{MoO}_3$ с помощью комбинированного восстановителя (Mg + Zn) [75]

Одновременное восстановление смеси $\text{MoS}_2 + \text{MoO}_3$ комбинированным восстановителем (Mg+Zn) является интересным примером термо-кинетического сопряжения реакций. Этот процесс представляет определенный интерес с точки зрения возможности прямой переработки молибденового сырья, MoS_2 , без процесса предварительного обжига. Прямая реакция MoS_2 с Mg сильноэкзотермична, но она неприемлема из-за образования легкогидролизующегося в воздухе MgS (с образованием нежелательного H_2S). С другой стороны, реакция $\text{MoS}_2 + \text{Zn}$ дает более стабильный сульфид, ZnS , но она

недостаточно экзотермична ($T_{ад} = 1230\text{K}$) для протекания реакции в режиме горения. Предлагаемый подход, а именно комбинированное восстановление смеси $\text{MoS}_2 + \text{MoO}_3$ с помощью восстановителей ($\text{Mg} + \text{Zn}$), характеризуется достаточной экзотермичностью ($T_{ад} = 1750\text{--}2500\text{K}$) и обеспечивает возможность прямой переработки Мо-сырья (MoS_2) в режиме горения без образования сульфида магния. Это обусловлено высоким сродством Mg к кислороду: Mg связывает кислород из MoO_3 , а Zn - серу из MoS_2 :



Такая организация процесса, которая подтверждается как термодинамическим расчетом, так и экспериментально, обеспечивает высокую селективность данного конкретного случая сопряжения реакций, причем, доля реакции $\text{MoO}_3 + \text{Mg}$ составляет всего 15-20 %.

6. Синтез псевдосплавов Cu-Mo и Cu-W [46-49]

Возрастающий научный интерес к псевдосплавам W(Mo)-Cu обусловлен тем, что, несмотря на существенную разницу в параметрах решетки и температур плавления составных металлов, а также их нерастворимость как в твердом, так и в жидком состоянии, они образуют материал с новой структурой (один металл диспергирован в матрице другого). Эти материалы широко используются благодаря их многофункциональным свойствам. Высокая тепло- и электропроводность, низкий и варьруемый коэффициент теплового расширения, малый вес, стойкость при высоких температурах способствуют их применению в качестве сверхмощных электрических контактов, сварочных электродов, в вакуумной технике и авионавтике, в военной и некоторых других передовых отраслях.

Для синтеза композитных наноматериалов W(Mo)-Cu недавно нашей группой был предложен новый подход на основе совместного магний- и карботермического восстановления оксидов меди и молибдена (вольфрама) в режиме управляемого горения (термо-кинетическое сопряжение реакций) [46-49].

Предварительно, до экспериментальных исследований по горению, проводились термодинамические расчеты. Термодинамический анализ четвертичных систем $\text{MeO}_3(\text{WO}_3)\text{-CuO-Mg-C}$ показал, что они не являются простой суммой соответствующих тройных систем $\text{MeO}_3(\text{WO}_3)\text{-CuO-Mg}$ и $\text{MeO}_3(\text{WO}_3)\text{-CuO-C}$. Области образования биметаллических систем Mo-Cu и W-Cu, а также соответствующие адиабатические температуры четко выделяются на диаграммах (рис. 6а, б) в зависимости от количества углерода (х) и магния (у). Предварительные эксперименты показали, что в случае системы $\text{WO}_3\text{-CuO-yMg-xC}$, в отличие от результатов термодинамических расчетов, восстановление металлов может быть достигнуто при более низких температурах и без образования карбидных фаз. Эти результаты обусловлены тем обстоятельством, что при умеренных температурах и коротких временах контакта для образования карбидов вольфрама нет достаточного времени, вызванного диффузионными ограничениями [78,79]. По этой причине термодинамические расчеты были выполнены также для случая, исключающего образование карбидов вольфрама (рис. 6 б). Рассмотрим систему Mo-Cu более подробно [46,47].

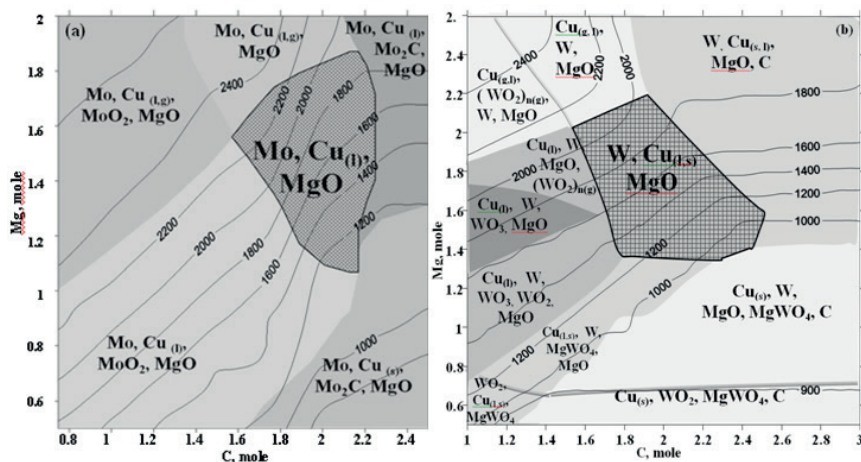


Рис. 6. Термодинамический анализ четвертичных систем $\text{CuO-MoO}_3\text{-Mg-C}$ (а) и $\text{CuO-WO}_3\text{-Mg-C}$ (б).

На рис.7 представлены результаты зависимости параметров горения смеси $\text{MoO}_3\text{-CuO-1.2Mg-xC}$ от количества углерода в исходной шихте. Примечательно, что введение углерода в тройную смесь $\text{MoO}_3\text{-CuO-Mg}$ оказывает непропорциональное влияние на скорость и температуру горения. Так, добавление даже 0.25 моля углерода (0.7 мас.%) в исходную смесь $\text{MoO}_3\text{+CuO+1.2Mg}$ приводит к уменьшению скорости горения более чем в 10 раз. При этом температура горения имеет тенденцию к увеличению в области резкого снижения скорости горения.

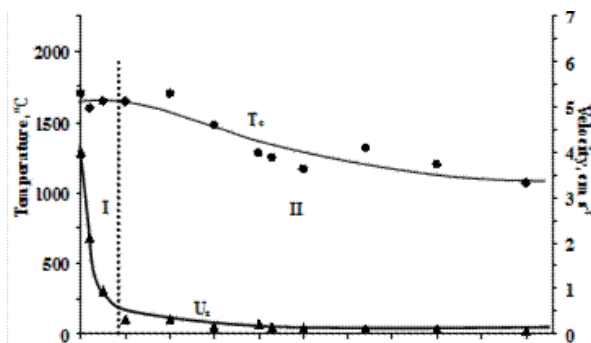


Рис. 7. Закономерности горения в системе $\text{CuO + MoO}_3 + 1.2\text{Mg} + \text{xC}$. Зависимость параметров горения от количества углерода.

Заметим, что вышесказанное сопровождается также: а) резким уменьшением скорости нагрева реагентов во фронте горения (на 1 порядок), и б) на термограмме горения четко проявляется двухстадийный характер волны горения (рис. 8б).

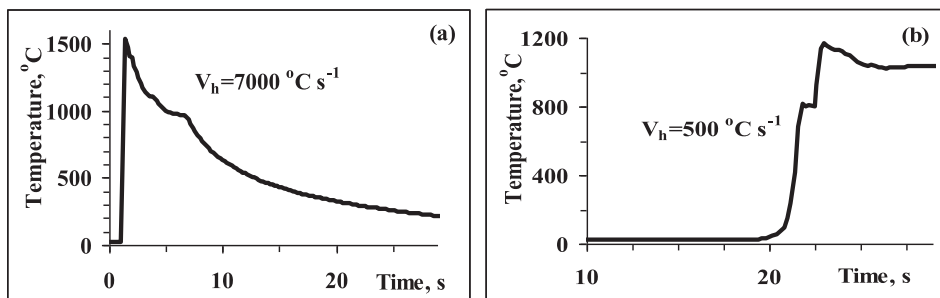


Рис. 8. Термограммы горения системы $\text{CuO} + \text{MoO}_3 + 1.2\text{Mg} + x\text{C}$, $x = 0$ (а) и 5.0 (б); $P_{\text{N}_2} = 3\text{атм}$.

Согласно дифрактограммам продуктов сгорания количество углерода имеет важное значение также для контроля степени восстановления металлов (рис. 9). Для полного восстановления металлов состав исходной смеси $\text{MoO}_3 + \text{CuO} + 1.2\text{Mg} + 2.2\text{C}$ был найден, как оптимальный.

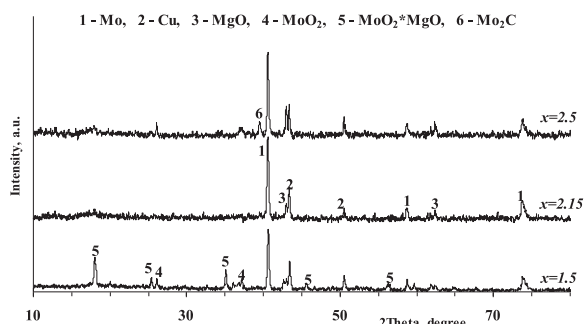
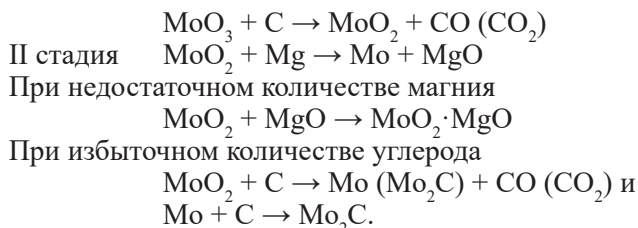


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов сгорания смесей $\text{MoO}_3 + \text{CuO} + 1.2\text{Mg} + x\text{C}$.

Для изучения механизма взаимодействия совместного восстановления металлов в волне горения использовались три подхода. Сначала динамика структурных превращений в волне горения изучалась с использованием известного метода остановленного фронта горения (ОФГ) путем закалки продуктов горения в медном клине с последующим рентгенофазовым анализом характерных зон остановленного фронта. Второй подход - использование промежуточного продукта (MoO_2) в качестве исходного реагента для доказательства возможности его образования и роли в механизме реакции. И, наконец, метод термического анализа был использован для выявления механизма совместного восстановления оксидов молибдена и меди в условиях непрерывного нарастания температуры.

В итоге, принимая во внимание результаты экспериментов по горению четвертичной системы, модельные эксперименты с MoO_2 , эксперименты с медным клином с подробным РФ анализом, а также термический анализ, схема взаимодействия в четвертичной системе может быть представлена следующими основными этапами:

I стадия $\text{CuO} + \text{C} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO} (\text{CO}_2)$ и



В предположении описанной выше кинетической схемы, преобразование термограммы горения (рис. 8а и рис. 8б), вызванное добавлением углерода, обусловлено изменением механизма реакции, а именно переходом от одно- к двухстадийному восстановлению.

В этой связи отметим, что в [80] был проведен общий анализ для протекания двух последовательных экзотермических реакций. Рассмотрены три возможных режима распространения волны горения, которые отличаются профилями температуры. В описанном выше процессе, в котором имеется двухступенчатый температурный профиль, экзотермические стадии пространственно разделены (так называемый режим отрыва). При этом скорость горения определяется первой низкотемпературной стадией, т.е. медленной карботермической реакцией, в то время как температура горения определяется общей энтальпией процесса [81]. Тем самым поведение исследуемой реакционной системы $\text{MoO}_3 + \text{CuO} + 1.2\text{Mg} + x\text{C}$ соответствует модели, проанализированной в [80,81].

Сопряжение реакций оказывает существенное влияние также на микроструктурные характеристики полученных композиционных материалов. Например, увеличение x от 1.4 до 2.1 (при горении системы $\text{MoO}_3 + \text{CuO} + 1.2\text{Mg} + x\text{C}$) приводит к 5-кратному уменьшению размера зерна продукта из-за значительного уменьшения T_p .

В заключение отметим, что для синтеза передовых материалов в режиме горения и модификации их микроструктуры, существенным является причинно-следственная связь между составом реакционной смеси - структурой волны горения - скоростью распространения - фазовым составом и микроструктурой продукта, для чего большие возможности открывает метод сопряжения реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Научно-Технического Центра (проект МНТЦ No. А-2123) и Государственного Комитета по Науке МОН РА (проект No. 13_ID192).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.G. Merzhanov, Combustion processes that synthesize materials, Journal of Materials Processing Technology 56 (1996) 222-241.
2. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports 3 (1989) 277-365.
3. J.J. Moore and H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, Progress in Materials Science 39 (1995) 243-273.

4. A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, S. Hwang, Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications, *Advanced in Chemical Engineering* 24 (1998) 79-225.
5. A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, Combustion of solid flame. Moscow: Torus Press (2007) 336.
6. A.G. Merzhanov, Thermally Coupled Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *Dokl. Akad. Nauk* 434(4-6) (2010) [Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 159-162.
7. <http://www.pigiron.org.uk>
8. S.L. Kharatyan, A.G. Merzhanov, Coupled SHS Reactions as a Useful Tool for Synthesis of Materials: An Overview, *Int. J. SHS* 21(1) (2012) 59-73.
9. N.P. Novikov, I.P. Borovinskaya and V.V. Boldyrev, Combustion of a molybdenum-boron mixture in the presence of active additives, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 13(3) (1977) 261-423
10. V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya, Self-propagating high-temperature synthesis of titanium and nickel aluminides with additives, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 49(9) (2009) 533–539.
11. В.М. Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Исследование механизма и закономерностей горения смесей титана и вольфрама с углеродом и определение оптимальных условий получения твердых сплавов методом СВС, Препринт, Черноголовка, (1978). 35.
12. T. V. Barinova and I. P. Borovinskaya, Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: 1. Effect of Dopants on Combustion Phenomenology, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 18(1) (2009) 25–29.
13. T. V. Barinova and I. P. Borovinskaya, Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: 2. Composition of Combustion Products, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 18(1) (2009) 30–33.
14. Г.А. Нерсисян, В.Н. Никогосов, С.Л. Харатян, А.Г. Мержанов. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний – углерод – фторопласт. ФГВ, 1991, т.27 No.6, стр.77-81.
15. A.A. Hambardzumyan, S.L. Kharatyan, H.L. Khachatryan, J.A. Puszynski, Synthesis of WSi_2 -SiC composite under the thermally activated combustion mode, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28(5) (2010) 605-609.
16. Abovyan L.S., Nersisyan H.H. and Kharatyan S.L. “Combustion of tungsten with carbon under thermal activation conditions and synthesis of tungsten carbide”, *Chemical Physics Reports*, 1995, vol.13, No.10, pp.1740-1747.
17. S.L. Kharatyan, H.H. Nersisyan, Chemically Activated SHS in Synthesis of Refractory Carbide Powders, *Key Engineering Materials* 217 (2002) 83-92.
18. M.A. Aghayan, H.L. Khachatryan, and S.L. Kharatyan, Synthesis of Fine Boron Nitride Powders by Combining Direct Boron Nitridation with Carbothermic Boron Oxide Reduction, *Int J SHS* 18(1) (2009) 46-50.
19. Kh.V. Manukyan, N.H. Amirkhanyan, S.V. Aydinyan, V.T. Danghyan, R.M. Grigoryan, N.K. Sarkissyan, G.H. Gasparyan, R.M. Aroutiounian, S.L. Kharatyan, Novel NiZr-based Porous Biomaterials: Synthesis and in vitro Testing, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 406-414.
20. Kh. Manukyan, V. Danghyan, Y. Grigoryan, O. Niazyan, S. Kharatyan, Phase formation mechanism of the Ni + Zr + polytetrafluoroethylene reactive mixture, *J Therm Anal Calorim*, 110(2) (2012) 619-623.
21. L.S. Abovyan, H.H. Nersisyan, S.L. Kharatyan, R. Saiu, R. Orru, G. Cao and D. Zedda, Synthesis of Alumina–Silicon Carbide Composites by Chemically Activated Self-

Propagating Reactions, *Ceramics International* 27(2) (2001) 163-169.

22. Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян. Горение в системах переходный металл – углеводород и синтез порошков карбидов. *Химический журнал Армении*, 1983, т.36, No.1, с.49-54.

23. А.Г. Дорунц, Н.А. Мартиросян, С.Л. Харатян. Закономерности горения системы Nb-C в присутствии активирующей добавки. *ФГВ*, 1991, т.27, No.6, с.72-77.

24. Л.С. Абовян, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян. Закономерности горения вольфрама с углеродом в условиях термической активации и синтез карбида вольфрама. *Химическая физика*, 1994, т.13, No.10, стр.127-133. .

25. Х.В. Манукян, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян. Активированное горение хрома с углеродом и синтез карбидов хрома. *Химическая физика*, 2001, т.20, No.11, с.34-37.

26. H.H. Nersisyan, S.L. Kharatyan and Kh.V. Manukyan, Mechanisms of the Formation of Chromium Carbides Under Activated Combustion Mode, *Int J SHS* 11(1) (2002) 1-12.

27. Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян. Закономерности распространения волны горения и механизм фазообразования в системе молибден-углерод-активная добавка. *Физика горения и взрыва*, 2002, т.38, No.1, стр.68-72.

28. H.H. Nersisyan, S.L. Kharatyan, Combustion-Wave Propagation and Phase Formation Mechanism in the “Molybdenum-Carbon-Active Additive” System, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 38(1) (2002) 60-64.

29. H.H. Nersisyan, A.V. Kostanyan and S.L. Kharatyan, The Mechanism of Interaction of Niobium with Carbon and Combustion Limits under Conditions of Chemical Activation, *Int J SHS* 9(2) (2000) 205-215.

30. S.L. Kharatyan, Metal powders by SHS. Application of organic compounds as effective reducers, X Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, Tsakhkadzor, Armenia. Book of Abstracts, 6-11 July, 2009, 62-63.

31. М.Н. Ямукян, Kh. V. Manukyan, S.L. Kharatyan. “Preparation of copper, nickel and cobalt powders by SHS”, 9-th Intern. Symposium on SHS, Dijon, France, 1-5 July, 2007, Book of abstracts, T6-P04.

32. М.А. Ямукян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян. Получение порошкообразного никеля восстановлением основного карбоната никеля в режиме горения. *Химический журнал Армении*, 2008, том 61, No.2, с.159-166.

33. М.Н. Ямукян, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, Copper oxide reduction by combined reducers under the combustion mode, *Chem. Eng. Journal* 137(3) (2008) 636-642.

34. М.Н. Ямукян, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, Cast copper produced by combustion reaction, *Journal of Alloys and Compounds* 461(2008) L14-L16.

35. Л.С. Абовян, С.Л. Харатян. Восстановление меди из смеси ее оксидов в режиме горения. *Химический журнал Армении*, 2010, т.63, No.4, стр.431-442.

36. А.В. Киракосян, Л.С. Абовян и С.Л. Харатян. Получение порошка кобальта из кристаллогидрата сульфата кобальта с помощью двухстадийного CBC процесса, *Химический журнал Армении*, 2014, т. 67, No.4, стр.363-373.

37. S.L. Kharatyan, Kh.V. Manukyan, H.H. Nersisyan, H.L. Khachatryan, Macrokinetic Laws of Activated Combustion at Synthesis of Composite Ceramic Powders Based on Silicon Nitride, *Int J SHS* 12(1) (2003) 19-34.

38. Г.Л. Хачатрян, А.Б. Арутюнян, С.Л. Харатян. Активированное горение системы Si-C-N₂ и CBC композиционных керамических порошков Si₃N₄/SiC и карбида кремния, *Физика горения и взрыва*, 2006, No.5, с.56-62.

39. А.А. Hambartsumyan, H.L. Khachatryan, S.L. Kharatyan, Mechanically and Chemically Activated SHS in the Mo-Si-C System: Synthesis of MoSi₂-SiC Composite, *Int J SHS* 16(2) (2007) 87-91.

40. А.А. Hambardzumyan, S.L. Kharatyan, H.L. Khachatryan, S.S. Grigoryan, Combined effect of thermal and mechanical activation on the combustion and phase formation laws in

the Cr–Si–C system, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 1075–1081.

41. A.A. Hambartsumyan, H.L. Khachatryan, A.B. Harutyunyan, S.L. Kharatyan, Activated Combustion features in the Mo–Si–C-promoter system and synthesis of MoSi₂–SiC composite powders, Mater. Res. Bull. 42(12) (2007) 2082–2089.

42. A.V. Gabrielyan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, Comparative study of combustion laws for Mo–Si–N and W–Si–N ternary systems, Journal of Alloys and Compounds 454(1) (2008) 394–399.

43. S.L. Kharatyan and H.H. Nersisyan, Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions, Int J SHS 3(1) (1994) 17–25.

44. Kh. Manukyan, D. Davtyan, J. Bossert and S. Kharatyan, Direct Reduction of Ammonium Molybdate to Elemental Molybdenum by Combustion Reaction, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 925–930.

45. Kh. Manukyan, S. Aydinyan, A. Aghajanyan, Y. Grigoryan, O. Niazian, S.Kharatyan, Reaction pathway in the MoO₃+Mg+C reactive mixtures, Int J Refract Met Hard Mater 31 (2012), 28–32.

46. S.V. Aydinyan, H.V. Kirakosyan, S.L. Kharatyan, Cu–Mo composite powders obtained by combustion-coreduction process, Int J Refract Met Hard Mater 54 (2016) 455–463.

47. T.T. Minasyan, S.V. Aydinyan and S.L. Kharatyan, Combustion Synthesis of Mo–Cu Composite Powders from Oxide Precursors with Various Proportions of Metals, Chemical Journal of Armenia 69(1–2) (2016) 47–57.

48. H.V. Kirakosyan, S.V. Aydinyan, S.L. Kharatyan, W–Cu Composite Powders by Joint Reduction of Oxides in Combustion Mode, Int J SHS 24(4) (2016) 215–223.

49. M. Zakaryan, H. Kirakosyan, S. Aydinyan, S. Kharatyan, Combustion Synthesis of W–Cu Composite Powders from Oxide Precursors with Various Proportions of Metals, Int J Refract Met Hard Mater 64 (2017) 176–183.

50. S.V. Aydinyan, Zh. Gumruyan, Kh.V. Manukyan and S.L. Kharatyan, Self-sustaining reduction of MoO₃ by Mg + C mixture, Materials Science and Engineering B 172 (2010) 267–271.

51. A.A. Voskanyan, O.M. Niazian, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, R.A. Mnatsakanyan, A.S. Mukasyan, Mechanism for SHS-Reduction of Na₂WO₄ by Magnesium, Book of abstracts XI Intern. Symposium on SHS, Anavissos, Attica, Greece, 2011, pp. 251–252.

52. A.R. Sargsyan, S.L. Kharatyan and A.G. Dorunts, SHS-Processing of Molybdenum Containing Sulfide Raw Materials. Book of Abstracts YI Intern. Symposium on SHS, Haifa, Israel, 2002, pp.75–76.

53. H.H. Nersisyan, L.S. Abovyan, S.L. Kharatyan, The mechanism of initiation and combustion laws of propagation in SiO₂–Al–C system activated by fluorocarbons, Int J SHS 8(2) (1999) 153–163.

54. Л.С. Абовян, Г.А. Нерсисян, С.Л. Харатян. Активированное горение системы SiO₂–Al–C и синтез композиционного материала SiC/Al₂O₃, Физика горения и взрыва, 2000, т.36, No.2, с.51–55.

55. L.S. Abovyan, H.H. Nersisyan, S.L. Kharatyan, Activated combustion of SiO₂–Al–C system and synthesis of SiC/Al₂O₃ composite powders, Combustion, Explosion, and Shock Waves 36(2) (2000) 204–208.

56. A.O. Kunrath, I.E. Reimanis, J.J. Moore, Combustion Synthesis of TiC–Cr₃C₂ Composites, J. of Alloys and Compounds 329 (2001) 131–135.

57. Y. Chen, Z. Lin a, J. Li, J. Du, S. Yang, PTFE, an effective additive on the combustion synthesis of silicon nitride, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 289–293.

58. Yeh, C. L., and Y. L. Chen, Combustion synthesis of TiC–TiB₂ composites, Journal of Alloys and compounds 463(1) (2008) 373–377.

59. J.A. Puszynski and S. Miao, Kinetic Study of Synthesis of SiC Powders and Whiskers in the Presence of KClO_3 and Teflon, *Int J SHS* 8(3) (1999) 265.
60. J. Zhang, J.H. Lee, D.Y. Maeng, C.W. Won, Synthesis of tungsten monocarbide by self-propagating high-temperature synthesis in the presence of an activative additive, *Journal of Materials Science* 36(13) (2001) 3233-3238.
61. A. Rose-Marie, F. Rouessac, and N. Massoni, Combustion synthesis of silicon carbide assisted by a magnesium plus polytetrafluoroethylene mixture, *Materials Research Bulletin* 44(11) (2009) 2134-2138.
62. K.S. Martirosyan, M. Iliev, and D. Luss, Carbon Combustion Synthesis of Nanostructured Perovskites, *Int. J. SHS* 16(1) (2007) 36–45.
63. H.M. Lee, H.L. Lee, H.J. Lee, Submicron $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ Composite Powder Preparation by SHS Technique, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1515-1517.
64. А.Н. Зеликман, Молибден, Москва, Металлургия, 1970, с.440.
65. A.R. Sargsyan, S.L. Kharatyan and A.G. Dorunts, SHS-Processing of Molybdenum Containing Sulfide Raw Materials. Book of Abstracts YI Intern. Symposium on SHS, Haifa, Israel, 2002, pp.75-76.
66. S.L. Kharatyan and H.H. Nersisyan, Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions, *Int J SHS* 3(1) (1994) 17-25.
67. R. Licheri, R. Orru, G. Cao, Chemically-activated combustion synthesis of TiC–Ti composites, *Materials Science and Engineering A* 367 (2004) 185–197.
68. S. Agathopoulos, Combustion synthesis of ultra-fine SiC powders in low pressure N_2 -atmosphere, *Ceramics International* 38(5) (2012) 4165-4171.
69. G. Liu, et al. Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale, *The Journal of Physical Chemistry C* 112(16) (2008) 6285-6292.
70. M. Xia, et al., Ti-assisted β -SiC nanowhiskers by pyrolysis of PTFE: synthesis and mechanical properties, *Applied Physics A* 107(4) (2012) 777-782.
71. M. Soszyński, et al., Combustion synthesis of one-dimensional nanocrystalline silicon carbide, *Crystal Research and Technology* 45(12) (2010) 1241-1244.
72. J. Jiang, A new synthesis method of α -silicon nitride powder-reductive combustion synthesis from silicon and silicon dioxide, *Journal of the American Ceramic Society* 92(12) (2009) 3095-3097.
73. K. Yang, Y. Yang, Z.-M. Lin, J.-T. Li, J.-S. Du, Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1625–1632.
74. S.V. Aydinyan, A.M. Baghdasaryan, O.M. Niazyan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, Direct Reduction of Ammonium Paramolybdate to Mo and Mo_2C Powders by SHS, Modern technologies and methods of inorganic materials science, 4-6 June, 2012, Tbilisi, Georgia, pp. 125-135.
75. Х. Киракосян, С. Харатян, Исследование цинкотермического восстановления MoS_2 в режиме горения, Материалы 2-й конференции Армянского химического общества “Новые материалы и процессы”, Ереван-Горис, 2010, с.96.
76. T.T. Minasyan, S.V. Aydinyan, O.M. Niazyan, S.L. Kharatyan, “Mo-Cu synthesis by combustion-reduction process from the copper molybdate”, Abstract, IV International Conference “Current problems of Chemical Physics”, Yerevan, 5-9 October, 2015, pp. 187-188.
77. H.V. Kirakosyan, L.S. Abovyan, S.V. Aydinyan, S.L. Kharatyan, B.A. Godibadze, G.I. Mamniashvili, A.B. Peikrishvili, Preparation of W-Cu composite powder from salt precursors by SHS, 5th International Conference of Young Scientists (Chemistry today-2016), Sept. 18-21, Tbilisi, Georgia, pp. 42-44.
78. С.Л. Харатян, А.А. Чатилян, А.Г. Мержанов. Кинетика карбидизации вольфрама с метаном. *Химическая физика*, 1988, т.7, No.6, с.800-806.

79. S.L. Kharatyan, H.A. Chatilyan, L.H. Arakelyan, Kinetics of tungsten carbidization under non-isothermal conditions, Mater. Res. Bull. 43(4) (2008) 897–906.
80. А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов, Б.И. Хайкин, Многозонное горение конденсированных систем, Журнал прикладной механики и технической физики, 6 (1972) 99-105.
81. А.Г. Мержанов, Твердопламенное горение, ИСМАН, Черноголовка, 2000.

ГЛАВА 18

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

М. Х. Зиятдинов

634050. Томский госуниверситет. Томск, пр. Ленина, 36

ziatdinovm@mail.ru

DOI: 10.31857/S9785907036383000018

ВВЕДЕНИЕ

В современной металлургии широко используют различные материалы, содержащие бескислородные соединения. Это ферросплавы, огнеупоры, антиоксиданты и т. д. Нитриды являются основным компонентом лигатур с азотом, бориды – с бором, силициды – с кремнием и т.д. Важным компонентом неформованных огнеупоров являются нитрид и карбид кремния, а углеродсодержащих огнеупоров – бориды и карбиды переходных металлов. В отличие от природных оксидных материалов все такие соединения синтетические. Для их получения применяют печную технологию. Однако качество печных материалов не в полной мере удовлетворяет металлургов. Кроме того, синтез в печах сопровождается расходом большого количества электроэнергии. Альтернативой печному синтезу композиций на основе бескислородных соединений является технология СВС. Синтез горением является уникальным с точки зрения энергоэффективности, а возможность одновременного воздействия высоких температур и давлений позволяет придавать синтезируемым материалам новые качества. Привлекательными сторонами СВС метода являются его скоротечность и простота конструкции СВС реакторов. СВС технологии разработаны для многих отраслей промышленности. Однако до последнего времени они не применялись в металлургии. Главная причина неприятия металлургами СВС материалов кроется в их высокой стоимости, которая обусловлена необходимостью использования в качестве сырья порошков чистых металлов и неметаллов. Таким образом, одно из главных экономических достоинств СВС технологии – отсутствие энергозатрат – нивелируется дороговизной исходных реагентов. К тому же масштабы потребностей металлургических производств не сопоставимы с существующим объёмом производства традиционных СВС материалов.

Металлургический СВС процесс

Ответом на запрос отрасли стало создание так называемого «металлургического СВС процесса», под которым понимается такой вариант синтеза горением, продукты которого предназначены для применения в сталеплавильном и доменном производствах. Отличительной чертой «металлургического СВС процесса» является применение в качестве основного сырья

продукции самой металлургии - сплавов и лигатур, преимущественно на основе железа. Замена сырья химического (порошки металлов и неметаллов) сырьем металлургическим (ферросплавы) более дешевым и доступным позволила перейти от фактически пробирочного уровня выпуска традиционных СВС материалов к многотоннажному СВС производству материалов для металлургии [1-3].

Традиционный СВС процесс осуществляется за счет тепла реакций прямого синтеза [4, 5]. В металлургическом его варианте основными реагентами исходной экзотермической шихты являются ферросплавы, а процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций (табл. 1). Они близки к металлотермическим реакциям [6].

Таблица 1. Экзотермические реакции.

Традиционные СВС реакции	Металлотермические реакции	«Металлургические» СВС реакции
$Ti + B \rightarrow TiB_2$ $Zr + N_2 \rightarrow ZrN$ $Mo + S \rightarrow MoS_2$ $Ni + Al \rightarrow NiAl$ $Ta + C \rightarrow TaC$	$Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$ $B_2O_3 + Mg \rightarrow B + MgO$ $Cr_2O_3 + Ca \rightarrow Cr + CaO$ $V_2O_5 + Al \rightarrow V + Al_2O_3$ $MoO_3 + Si \rightarrow Mo + SiO_2$	$FeB + Ti \rightarrow TiB_2 + Fe$ $FeV + N_2 \rightarrow VN + Fe$ $FeTi + C \rightarrow TiC + Fe$ $FeSi_2 + N_2 \rightarrow Si_3N_4 + Fe$ $FeB + N_2 \rightarrow BN + Fe$
$Ta + C + N_2 \rightarrow TaCN$ $Ti + Ni + C \rightarrow TiC + NiTi$ $Zr + Nb + C + N_2 \rightarrow ZrNbCN$ $SiC + Ti \rightarrow Ti_5Si_3 + TiC$	$MoO_3 + Si \rightarrow MoSi_2 + SiO_2$ $B_2O_3 + TiO_2 + Mg \rightarrow TiB_2 + MgO$ $Cr_2O_3 + Al + C \rightarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3$ $V_2O_5 + Al + N_2 \rightarrow VN + V_2N + Al_2O_3$	$FeB + FeTi \rightarrow TiB_2 + Fe$ $FeSi_2 + FeTi \rightarrow Ti_3Si_3 + Fe$ $NiB + Ti \rightarrow TiB_2 + NiTi$ $FeTi + B_4C \rightarrow TiB_2 + TiC + Fe$ $NiB + Ti \rightarrow TiB_2 + Ni$ $CrN + Ti \rightarrow TiN + Cr$ $CaC_2 + Ti \rightarrow TiC + Ca$

Основное сырье металлургического СВС процесса - ферросплавы - являются неорганическими соединениями: силицидами ($FeSi$, $FeSi_2$, $MnSi_2$), интерметаллидами (VFe , $TiFe$, $Nb_{19}Fe_{21}$), боридами (FeB , FeB_n) и др., а также твердыми растворами $Cr(Fe)$ и различными их сочетаниями [7]. При реализации СВС процесса с их участием образуется композиционный материал на основе неорганических соединений со связкой из железа и/или сплава на его основе. По агрегатному состоянию исходных реагентов металлургический СВС процесс, также как и традиционный, может быть безгазовым, газопоглощающим и газовыделяющим (табл. 2). Различия режимов горения для них продемонстрированы на рис. 1.

Таблица 2. Примеры различных режимов СВ-синтеза.

	Традиционный СВС Синтез из элементов	«Металлургический» СВС Синтез из сплавов
Безгазовые синтезы	$Hf + C \rightarrow HfC$	$FeB + Ti \rightarrow TiB_2 + Fe$
Газопоглощающие синтезы	$B + N_2 \rightarrow BN$	$FeTi + N_2 \rightarrow TiN + Fe$
Газовыделяющие синтезы	$Mo + S \rightarrow MoS_2$	$CrN + Ti \rightarrow TiN + Cr$

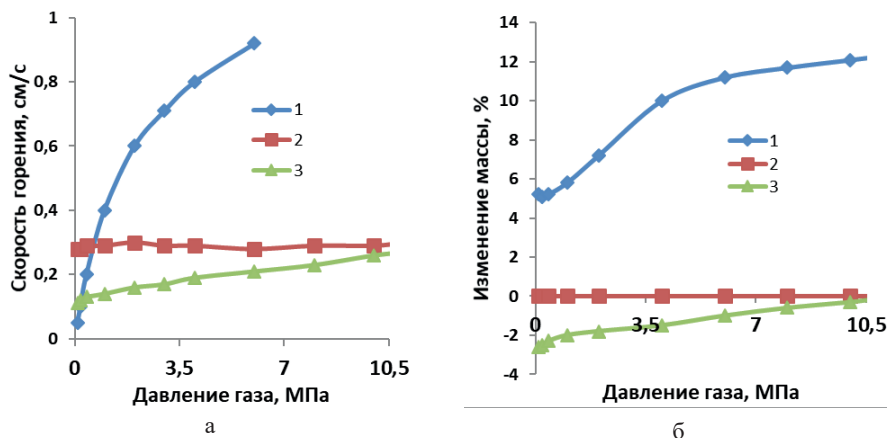


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения (а) и изменение массы образцов (б). 1 – (Fe-B) + Ti (Ar); 2 – (Fe-Ti) + N₂; 3 – CrN + Ti (Ar).

О термическом сопряжении при металлургическом СВС процессе

Мержанов А. Г., классифицируя химические маршруты СВС реакций, один из них назвал «химически независимый маршрут в термически сопряженных системах» или «химическая печь» [4]. В этих случаях химические реакции протекают независимо друг от друга, а тепло от сильно экзотермичной реакции способствует реализации другой, менее экзотермичной. Для организации СВС процесса в слабо экзотермичных смесях используют внешнюю энергию, или рекуперируют имеющуюся. В первом случае энергия может вводиться в виде физического или химического тепла. Для физического нагрева СВС шихты обычно используют электропечь [8]. Предварительный нагрев шихты широко используется и при металлургическом производстве [9]. Для повышения экзотермичности СВС шихты в нее можно ввести дополнительное химическое тепло. В алюминотермии этот прием используется при получении комплексных ферросплавов [10].

Впервые внешняя «химическая печь» была использована при синтезе интерметаллидов в системах Nb-Al и Nb-Ge в режиме безгазового горения [11]. При фильтрационном горении «химическая печь» была предложена для систем металлургического СВС процесса при получении комплексных лигатур на основе Cr и Mn [12]. Тепловыделение при образовании их нитридов намного меньше, чем при синтезе нитридов металлов III-V групп Периодической системы (рис. 2). Поэтому для повышения теплового эффекта порошки феррохрома и ферромарганца смешивают с порошками Al, Ti, V и др. или их сплавами с железом. Здесь, в отличие от внешней «химической печи», применяется «внутренняя химическая печь»: шихта целевого продукта и шихта «химической печи» пространственно

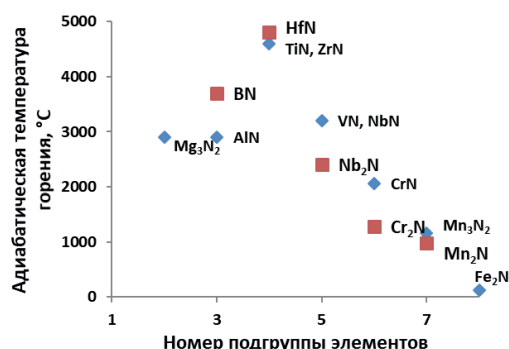


Рис. 2 Адиабатическая температура горения нитридов.

не разделены. Такой прием для производства лигатур становится возможным, если продукты горения «химической печи» совместимы с составом выплавляемой стали. Нитриды Al, V и др. металлов-доноров химического тепла являются такими же источниками азота для стали, как и нитриды Cr и Mn металлов-акцепторов тепловой энергии. Принцип «внутренней химической печи» эффективен для синтеза комплексных азотсодержащих лигатур. Он позволяет получать композиции с различным уровнем концентрации азота с возможностью варьирования других компонентов в широком диапазоне [13]. Новый прием внутренней «химической печи» был успешно применен и при реализации безгазового варианта металлургического СВС процесса для получения композиционных борсодержащих лигатур [14]. Здесь он позволяет осуществлять синтез в смесях со сплавами с низкой концентрацией бора. Внешняя «химическая печь» при металлургическом СВС используется при несовместимости продуктов горения донорской смеси с синтезируемыми материалами-акцепторами (табл. 3).

Таблица 3. Примеры синтеза в «химической печи» (*Курсивом выделен состав «химической печи»*).

	Внутренняя химпечь	Внешняя химпечь
Традиционный СВС	$(\text{Ti} + \text{C}) + (\text{W} + \text{C}) \rightarrow \text{TiC} + \text{WC}$	$[\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB}_2] + [\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C}]$ $[\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}] + [\text{Nb} + \text{C} \rightarrow \text{NbC}]$
Металлургический СВС	$(\text{Ti} + \text{Si}) + (\text{FeTi} + \text{FeB}) \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Ti}_3\text{Si}_3 + \text{Fe}$ $\text{FeTi} + \text{FeMn} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Mn}_4\text{N} + \text{Fe}$	$[\text{FeTi} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{Fe}] + [\text{FeTi} + \text{FeB} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}]$ $[\text{FeSi} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Fe}] + [(\text{Fe-Cr}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{CrN} + \text{Fe}]$

Азотирование стали

Несомненным преимуществом азота является то, что положительное влияние его на свойства стали проявляется при минимальной концентрации [15-17]. При этом запасы азота в природе велики, он экологически безопасен. Регламентированное содержание азота в сталях может изменяться от десятков ppm до ~ 1 % N. В настоящее время эффективно используются высокоазотистые нержавеющие стали в энергетическом машиностроении,

двигателестроении, химической технологии и других отраслях промышленности, а высокобористые нержавеющие стали незаменимы в атомной энергетике. Большое распространение получили стали с микродобавками азота и бора.

Азот в природе встречается в основном в газообразном виде, поэтому для введения в сталь необходимо его фиксирование в составе твердого вещества. Такой азотсодержащий материал должен быть совместим со стальным расплавом и технологичным при применении. Поэтому в качестве источника азота обычно используют азотированные ферросплавы и металлы. Достоинством технологии азотирования стали при помощи легирующих сплавов является ее универсальность. Такие лигатуры можно использовать при выплавке стали на всех типах сталеплавильных агрегатов на металлургических заводах с различной степенью технологической оснащённости. Посредством азотсодержащих сплавов можно производить весь спектр сталей: и микролегированных азотом, и с максимальным его содержанием. Металлические лигатуры экологически безопасны. Поэтому в настоящее время легирование азотом с их помощью остается основным технологическим приемом при азотировании стали. Азотированию подвергают сплавы Mn, Cr, V и Si.

Далее на нескольких примерах рассматривается реализация технологии композиционных ферросплавов на базе металлургического СВС процесса.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррованадия

Для азотирования феррованадия в режиме горения использовались промышленные (FeV80 (78,8 % V), FeV60 (59,2 % V), FeV50 (52,4 % V) и FeV40 (41,6 % V) по ГОСТ 27130-94) и модельные сплавы. Последние изготавливались сплавлением в вакуумной печи порошков электролитического V марки ВЭЛ-1 чистотой 99,8 % V по ТУ 48-05-33-71 и особо чистого карбонильного Fe марки ОСЧ 13-2 чистотой 99,98 % Fe по ТУ 6-09-05808009-262-92. Для гомогенизации состава сплавы переплавлялись дважды. Были получены сплавы, с расчетным содержанием ванадия 80,0, 70,0, 60,0, 55,0, 48,0, 40,0 и 35,0 % V. По результатам рентгенофазового анализа все они были однофазными. Сплавы с 60,0-80,0 % V представляли собой твердый раствор на основе α -V, сплавы с 35,0-55,0 % V - σ -интерметаллид.

Скорости горения модельных и промышленных сплавов оказались близкими (рис. 3а). Феррованадий азотируется в режиме горения при концентрации в нём свыше ~40% V.

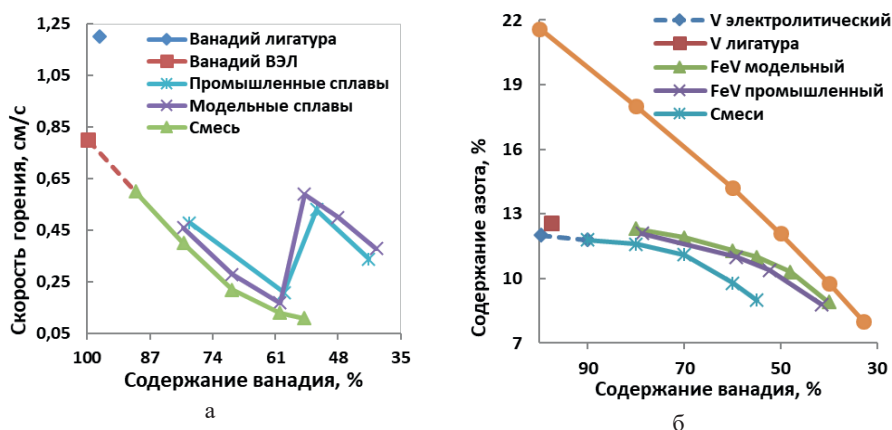


Рис. 3. Влияние концентрации ванадия на скорость горения феррованадия (а) и содержание азота в феррованадии (б).

Скорость горения сплавов аналогично смесям порошков V и Fe при снижении в них концентрации ванадия с 80 до 60 % значительно уменьшается. При переходе от сплава с ~60% V к сплаву с ~55 % V скорость горения скачкообразно увеличивается. Далее она вновь снижается. При этом концентрация азота в продуктах горения уменьшается (рис. 3б).

Температура горения (T_g) при азотировании феррованадия была измерена микротермопарным методом с использованием W-Re термопар BP5/BP20. Максимальные T_g в зависимости от условий процесса изменяются для FeV80 — от 1780 до 2060° C, для FeV60 — от 1630 до 1830° C, для FeV50 — от 1480 до 1560° C и для FeV40 от 1420 до 1490° C. При этом, чем больше азота поглощается сплавом, тем более высокий разогрев фиксируется при горении.

Послойный металлографический и рентгенофазовый анализ образцов с остановленным закалкой фронтом горения показал, что при азотировании σ -(Fe-V) происходит активация процесса, связанная с превращением интерметаллида в твердый раствор по достижении температуры фазового перехода (~1200° C) [18, 19]. Такая активация является причиной роста скорости горения сплавов с 35-55% V (рис. 3). Подтверждением этому служат и результаты послойного рентгенофазового анализа зоны горения закаленных образцов. Исходный порошок является интерметаллидной σ -фазой. В области, непосредственно прилегающей к фронту горения, обнаруживается слой частиц, который рентгенографически проявляется как α -твердый раствор. В последующих слоях наряду с твердым раствором появляется δ -VN и α -Fe, количество которых быстро нарастает. Конечный продукт является двухфазным (δ -VN + α -Fe). За счет тепла, выделяющегося при нитридообразованием, частицы разогреваются и, по достижении температуры плавления эвтектики V-Fe-N, появляется жидкая фаза. С ростом концентрации жидкости формируется твердо-жидкая частица-капля, состоящая из расплавленного железа и твердого нитрида ванадия. Совокупность таких по-

лужидких частиц образуют в образце твердо-жидкий слой, который расположен параллельно фронту горения. Этот слой в последующий момент времени стягивается за счет сил поверхностного натяжения. Далее слившаяся таким образом масса кристаллизуется с образованием плотного материала с композиционной микроструктурой (рис. 4).

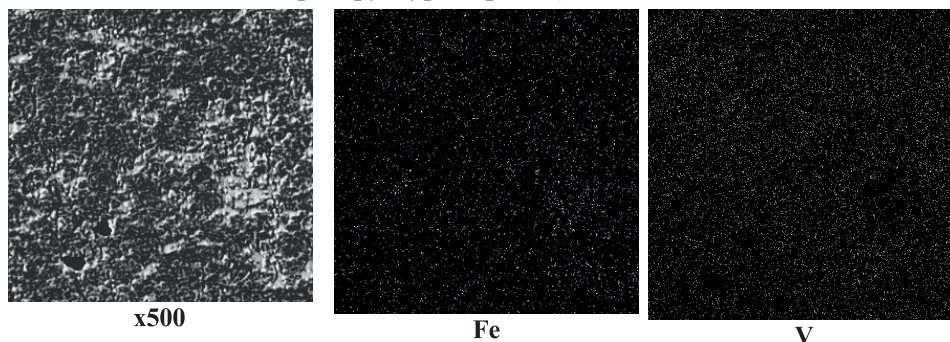


Рис. 4. Микроструктура и микроанализ продуктов горения σ -(Fe-V).

Для промышленного использования были разработаны два типа СВС-нитрида феррованадия: плавный и спеченный. Первый предназначен для кускового легирования сталей в ковше либо в печном агрегате (рис. 5). Второй - в качестве наполнителя порошковой проволоки для доводки концентрации азота перед разливкой.



Рис. 5. Промышленные образцы плавного нитрида феррованадия.

В табл. 4 приведены основные характеристики СВС нитрида феррованадия [20]. Здесь же для сравнения представлены данные для сплава типа NITROVAN [21]. Плавный нитрид феррованадия был использован при выплавке различных марок высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей стали. Степень усвоения азота составила 86-98%, ванадия - более 95%.

СВ-синтез азотированного феррохрома

При выплавке нержавеющей и других марок хромистых сталей применяют азотированный (Fe-Cr). При производстве Cr-Ni суперсплавов исполь-

зуют азотированный Cr. Для азотирования использовался порошок (Fe-Cr) алюминотермического марки ПФН. Такой феррохром (75,6 % Cr) плавится при 1550-1670° С [6]. В диапазоне давлений азота (2,0-10,0 МПа) температура горения составила 1220-1300° С при $T_{ад} \approx 1680^\circ \text{С}$. Следовательно азотирование реализуется по твердофазному механизму. Чем мельче порошок феррохрома, тем с большей скоростью он азотируется и поглощает большее количество азота (рис. 6).

Табл. 4. Сравнительные характеристики основных параметров синтезированного СВС нитрида феррованадия и коммерческого аналога.

	Сплав типа NITROVAN	СВС-нитрид феррованадия	
		плавленный	спеченный
Сырье	V_2O_5, V_2O_3, C	FeV40, FeV50	FeV60, FeV80
Состав, %: V	76 – 81	44 – 48	55 – 75
N	10 – 18	9 – 11	13 – 17
C	1 – 10	< 0,5	< 0,5
O	< 1,5	< 0,5	< 0,5
S	< 0,5	< 0,1	< 0,05
N:V (по массе)	1:5-1:6,5	1:4,5-1:5,5	1:4,5-1:6,5
Фазовый состав	VCN	VN, α -Fe(Mn)	V_2N , VN, α -Fe
Плотность, г/см ³	2,5 - 3,0	6,0 – 6,5	4,5 – 5,5
Пористость, %	~50	<5	~40
Размер кусков, мм	33×28×23	10 – 60	< 100, < 2,5
Количество пыли, %	До 5	Отсутствует	До 5
Прочность, МПа	< 10	> 100	< 10
Температура плавления, °С	> 2400	~1450	~1650
Усвоение азота, %	> 60	> 85	> 85
Усвоение ванадия, %	> 75	> 95	> 90

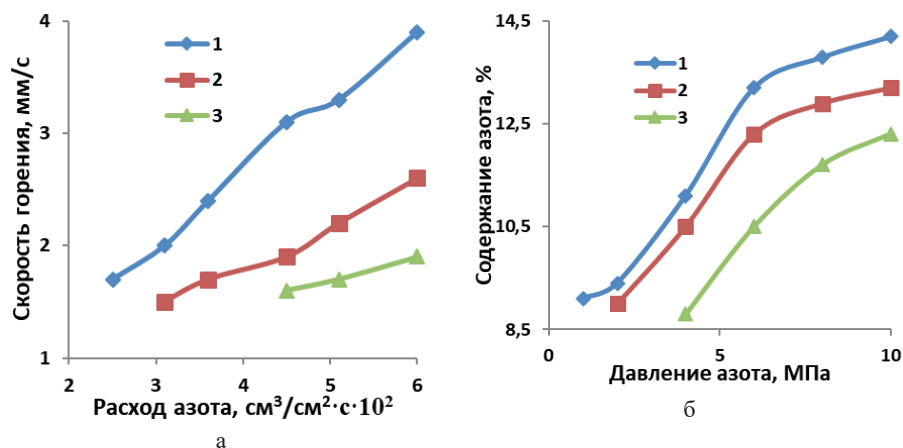


Рис. 6. Влияние давления азота на скорость горения (а) и степень азотирования (б) феррохрома. 1 - 0,02 мм, 2 - 0,04 мм 3 - 0,08 мм

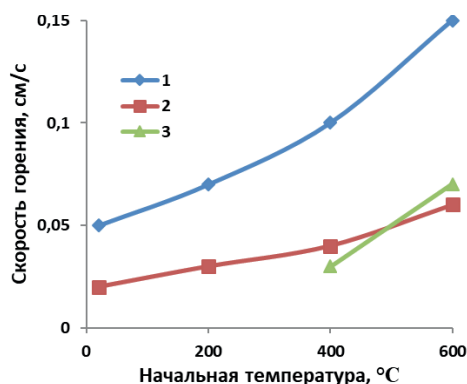


Рис. 7. Влияние (T_0) на скорость горения феррохрома. 1 и 2 – 0,04 мм, 3 – 0,2 мм; 1 и 3 – 6 МПа, 2 – 2 МПа.

Более крупный порошок сплава удастся проазотировать в режиме горения с использованием двух приемов. Первый – повышение температуры исходной шихты (рис. 7). Другой – использование метода принудительного нагнетания в зону горения спутного потока инертного и/или реагирующего газа. Горение при принудительной фильтрации газа было подробно исследовано на примере азотирования хрома [22]. Феррохром в спутном потоке азота горит при больших значениях расхода газа (рис. 8). Скорость горения (Fe-Cr), также как и Cr возрастает с увеличением расхода азота. При этом степень азотирования феррохрома (4,7-7,5 % N) меньше степени его азотирования при естественной фильтрации (8,8-14,2 % N). Причиной этого является отсутствие стадии дореагирования при принудительном продуве азотом. Закалка продуктов азотирования натекающим потоком газа фиксирует в продуктах синтеза, то количество азота, которое было поглощено непосредственно в зоне горения.

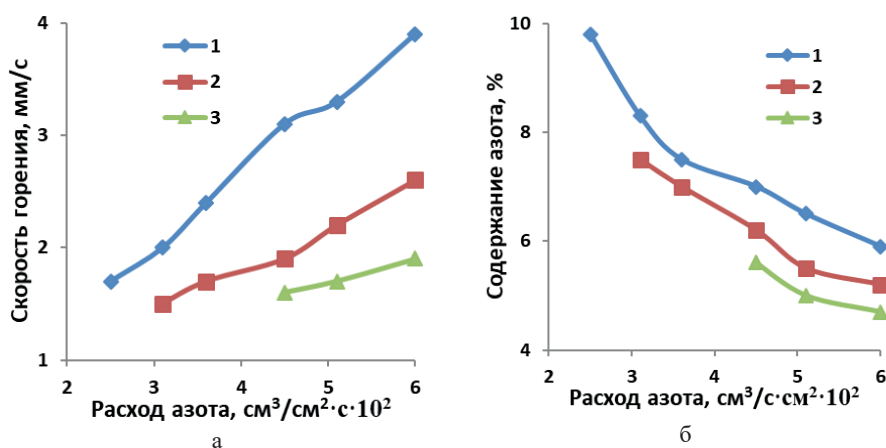


Рис. 8. Влияние удельного расхода N_2 на скорость горения и степень азотирования. 1 – Cr, 2 и 3 – Fe-Cr. 1 и 2 дисперсность 63-80 мкм, 3 – 63-200 мкм.

Металлографический анализ продуктов горения подтвердил отсутствие в них следов плавления. Твердофазный механизм способствует достижению высокой степени азотирования (Fe-Cr). При горении феррохрома не удаётся достичь максимального значения степени азотирования. Для сплава с 75,6 % Cr предельная концентрация азота составляет ~16,8 % N, а достигнутая - ~13,0 % N, степень азотирования ~77 %. Основными фазами в продуктах горения феррохрома, также как и в печном сплаве [23], являются CrN, Cr₂N, (CrFe)₂N и Fe. Для промышленного использования в сталеплавильном производстве разработаны 4 марки лигатур на основе хрома (табл. 5) [24].

Таблица 5. Промышленные марки СВС азотированного феррохрома/хрома.

Свойства		Сплав		Нитрид феррохрома		Нитрид хрома	
				плавленный	спеченный	плавленный	спеченный
Химический состав, %	N, %	6-8		8-13		8-12	16-20
	Cr, %	62-76		60-72		87-91	79-82
	C, %	0.05 0.10		0.05 0.10		0.03 0.06	0.03 0.06
	O, %	0.3		0.3		0.2	0.2
Фазовый состав		(Fe,Cr) ₂ N, Fe		(Fe,Cr) ₂ N, CrN, Fe		Cr ₂ N	CrN, Cr ₂ N
Плотность, г/см ³		6.0-7.0		4.3-5.3		5.5-6.6	3.4-4.6

На рис. 9 представлена промышленная партия спеченного азотированного феррохрома. Новые азотсодержащие лигатуры на основе хрома были использованы на предприятиях России и за рубежом при производстве различных марок сталей. Были выплавлены стали марок 12X18AГ18, 35X2AФ, 55X21Г9АН4, 110Г13ХФАЛ и др., а также хромоникелевый сплав с ~0,5% N. Металл выплавлялся в электропечах с использованием различных марок нитридов хрома и феррохрома, содержащих от 9,0 до 19,5% N. Степень усвоения азота составила свыше 90%.



Рис. 9. Промышленные образцы спеченного нитрида феррохрома.

Синтез нитрида ферросилиция

В 1970-е годы металлургами стал использоваться новый огнеупорный материал - нитрид ферросилиция ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$) [25]. Сырьем для его производства служил порошок (Fe-Si), который азотировался в высокотемпературной печи сопротивления. Основным компонентом сплава был нитрид кремния Si_3N_4 , концентрация которого составляло 70-80%. До этого нитрид кремния применялся исключительно как керамический материал [26]. Новый материал был разработан для применения в составе неформованных огнеупорных смесей в качестве упрочняющей добавки [27-30]. Позже ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Fe}$) был взят на вооружение сталеплавильщиками. Основным достоинством новой продукции было высокое содержание азота (25-30 % N), что обеспечивало значительное сокращение расхода легирующего материала [31].

При синтезе нитридов температура процесса меньше расчетной, вследствие неполноты превращения во время горения. Она возникает в результате плавления компонентов шихты и потери проницаемости, или вследствие низкой температуры диссоциации нитрида. Оба эти явления проявляются при азотировании кремния [32-35]. Адиабатическая температура горения (Fe-Si) в азоте ниже, чем температура горения Si вследствие наличия в нем Fe. Причиной меньшего тепловыделения является и то, что Fe и Si связаны в термически устойчивые силициды. Адиабатическая температура горения высока для сплавов с различным содержанием Si (табл. 6). Следовательно, имеются реальные предпосылки для успешного осуществления СВ-синтеза в системе (Fe-Si) - N_2 .

Таблица 6. Адиабатическая температура горения ферросилиция в азоте.

Содержание Si в ферросилиции, %	Содержание Si_3N_4 в продукте, %	$T_{ад}$, °C
0	0	25
7,3	11,6	755
13,0	20,0	1275
16,7	25,1	1535
26,0	37,2	1535
37,5	50	2727
45,0	57,7	3080
58,3	70	3645
65,0	75,6	3790
70,6	80	3900
75,0	83,3	3930
84,4	90	3985
90,0	93,7	4000
100	100	4025

Для азотирования использовалась циклонная пыль ферросилиция ФС90 (89,9 % Si), ФС75 (79,4 % Si), ФС65 (68,1 % Si) и ФС45 (48,25 % Si) марок ПУД-75, ПУД-65 и ПУД-45 (ТУ 14-142-15-2004, «Продукт улавливания от дробления и фракционирования ферросилиция»). Циклонная пыль пред-

ставляет собой пылевидные фракции порошка ферросилиция, образующиеся при его дроблении и фракционировании и накапливающиеся в системе пылеулавливания [36]. Закономерности горения (Fe-Si) в азоте оказались во многом схожими с горением металлического кремния. Температура плавления сплавов системы Fe - Si ниже, чем температура плавления Si. В сплавах с 40-80 % Si жидкая фаза появляется уже при температуре свыше 1210° С. Поэтому, процессы, связанные с плавлением исходного материала при горении (Fe-Si), проявляются более ярко.

На рис. 10 представлены зависимости, иллюстрирующие влияние концентрации Si в ферросилиции на скорость горения, степень азотирования сплава и максимальную температуру, развивающуюся в волне реакции. Данные получены в лабораторных условиях на порошках с размером частиц менее 0,08 мм. С увеличением в исходном сплаве кремния, повышается интенсивность его взаимодействия с азотом, что проявляется в росте скорости и температуры горения. Концентрация азота в продуктах горения при этом также увеличивается.

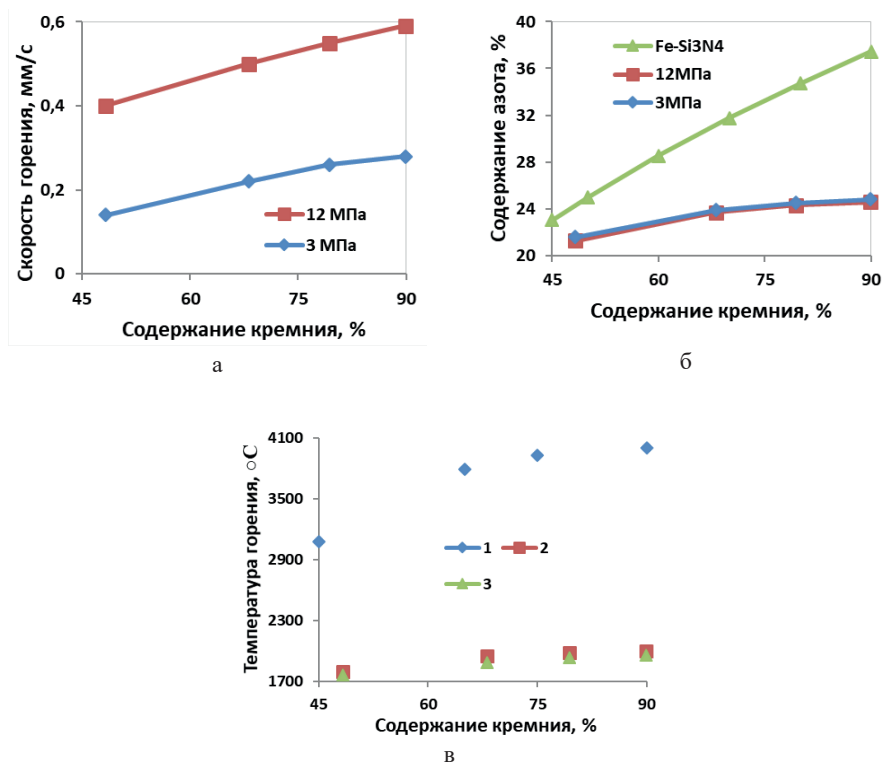


Рис. 10. Влияние концентрации кремния в ферросилиции на скорость горения (а); содержание азота (б); температуру горения(в): 1 – расчет, 2 - 12 МПа, 3 – 3 МПа.

Исследования микроструктуры сгоревших образцов подтвердили, что в волне горения происходит коагуляция расплавившихся частиц ферроси-

лияция. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению кремния в нитрид. Активному плавлению исходных частиц способствует высокая температура, развивающаяся в волне горения. Рентгенофазовый анализ продуктов горения ферросилиция в азоте показал, что во всем исследованном диапазоне изменения исходных параметров основной фазой в них является β - Si_3N_4 . Заметных количеств α - Si_3N_4 не обнаруживается. В то время как при печном синтезе образуется смесь этих фаз [37]. Связано это с тем, что α - Si_3N_4 устойчив лишь до $\sim 1400^\circ\text{C}$ и при более высокой температуре он необратимо переходит в β -модификацию [38]. Температура горения ферросилиция в азоте более 1750°C , поэтому образование α - Si_3N_4 становится маловероятным. На фазовый состав продуктов азотирования ферросилиция наибольшее влияние оказывает степень превращения $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$. При максимальной глубине превращения продукт является двухфазным: $(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Fe})$. Непрореагировавший кремний проявляется в виде силицидов железа. Объемная доля нитрида при этом превышает 90%. Связано это с высокой концентрацией кремния в исходном ферросилиции и большой разницей в плотностях Si_3N_4 и Fe. Энергодисперсионный анализ, осуществленный с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что железо распределено по объёму в виде отдельных островков размером до ~ 200 мкм. Образование таких металлических включений происходит, вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании нитрида при горении. Такие железосодержащие образования равномерно распределены по объёму продуктов горения. На рис. 11 показана микроструктура нитрида ферросилиция, а в табл. 7 - результаты микроанализа.

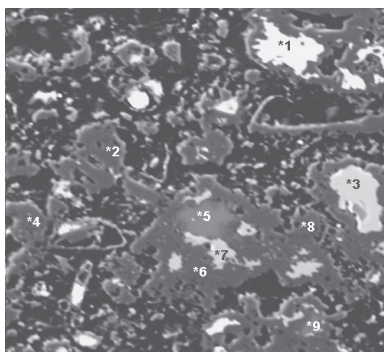


Рис. 11. Микроструктура и микроанализ CBC - нитрида ферросилиция.

Таблица 7. Результаты микроанализа нитрида ферросилиция (рис. 2).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	27.9	49.1	23.2	52.4	87.5	50.3	46.4	50.9	82.1
Fe	65.7	0.3	70.7	0.4	0.3	0.2	44.5	0.4	0.2
N	6.4	50.6	6.1	47.2	12.1	49.5	9.1	48.6	17.6
Фазы	Fe-Si, Si_3N_4	Si_3N_4	Fe-Si, Si_3N_4	Si_3N_4	Si, Si_3N_4	Si_3N_4	Fe-Si, Si_3N_4	Si_3N_4	Si, Si_3N_4

Таким образом, металлургический вариант СВС метода позволяет синтезировать материал на основе Si_3N_4 , с использованием в качестве сырья ферросилиция. Основу такого материала составляет термостабильный β - Si_3N_4 . Такая форма нитрида наиболее эффективна для применения в неформованных огнеупорных массах и в качестве компонента легирующих материалов. Для практического применения оптимальным является использование сплавов ФС75 и ФС90 для производства продукции для огнеупоров, а для легирования стали – наиболее чистые по примесям марки сплава ФС65 и ФС75 [39-41].

СВ-синтез боридов ферротитана

Микролегирование бором осуществляют для улучшения прокаливаемости термически обрабатываемых сталей и повышения их прочностных и пластических характеристик при контролируемой прокатке или после термической обработки [42, 43]. Основным легирующим материалом, используемым для введения бора в сталь, является ферробор. К достоинству ферробора следует отнести его относительно дешевизну при высокой концентрации бора в сплаве. Перспективным направлением выплавки борсодержащей стали является обработка ее комплексными лигатурами. В их состав наряду с бором входят элементы с сильным сродством к кислороду и азоту. В качестве нейтрализатора кислорода обычно используют Al, а азота – Ti. Решить проблему создания таких лигатур позволяет технология СВС. Сплав необходимого состава можно синтезировать горением смесей порошков, содержащих B, Ti, Al и другие компоненты [44, 45]. Некоторые аспекты такого синтеза в режиме безгазового варианта металлургического СВС-процесса рассматриваются на примере горения смесей ферробор – титан. Продукты их синтеза представляют собой композиции на основе боридов титана.

Горение в системе (Fe-B) – Ti исследовалось с использованием стандартных сплавов ферробора. Использовались порошки Ti различной дисперсности (табл. 8). Промышленные сорта (Fe-B) были выплавлены электропечным алуминотермическим способом на Ключевском заводе ферросплавов (табл. 9). Исходные сплавы после измельчения на щековой и конусно – инерционной дробилках и помола на вибрационной мельнице были рассеяны с выделением целевых фракций. Порошки были использованы для проведения экспериментов и наработки опытно-промышленных партий сплавов для микролегирования стали бором и титаном взамен ферробора и ферротитана. При исследовании закономерностей горения смесей с промышленными сплавами основное внимание уделялось определению возможности получения лигатур различного состава. Синтез горением в двойной системе Ti – B ($T_{\text{ад}} = 3190^\circ \text{K}$) возможен в интервале от (Ti + 0,4B) до (Ti + 5,65B), или ~8,3-56,0 масс % B. Введение в систему железа значительно сужает концентрационные пределы горения (рис. 12). Смесь со сплавом с 16,9 % B, горит в узком диапазоне концентраций Ti/B, близком 0,86. Дальнейшие исследования проводились со сплавом с 21,7 % B. При горении смеси [(Fe-B) + Ti] повышение ее T_0 значительно расширяет концентрационные пределы

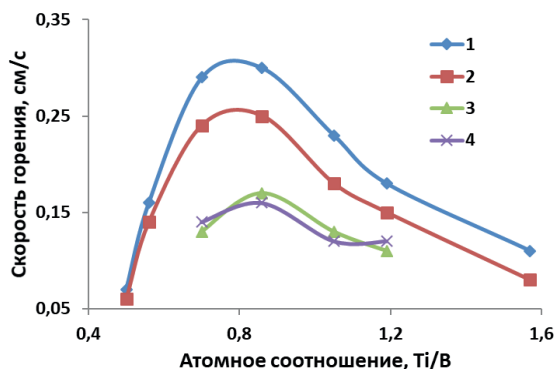
синтеза. Становится возможным получение новых композиций материалов при различном соотношении Ti и В и использование в качестве сырья более крупных порошков титана и ферробора. Такие порошки более экономичны и безопасны. Во всех случаях повышение исходной температуры приводят к значительному увеличению скорости горения. Сравнительно небольшой разогрев ($T_0 \geq 300^\circ \text{C}$) позволяет вовлечь в СВС процесс смеси с более крупными порошками титана ($r_{\text{ср. Ti}} \geq 0,4 \text{ мм}$)

Таблица 8. Гранулометрический состав порошка титана.

Марка титана	ПТХ1	ПТХ2	ПТХ3	ПТХ4	ПТХ5	ПТХ6	ПТХ7	ПТХ7М
Фракция, мм	1-3	0,63-1	0,18-1	0,18-0,63	0,08-0,45	0-0,18	0-0,08	0-0,05

Таблица 9. Состав промышленного ферробора.

Химический состав	B	Si	Al	C	S	P	Fe
Марка ферробора							
ФБ20	21,7	0,14	1,98	0,04	0,005	0,020	Основа
ФБ12	16,9	1,29	2,82	0,13	0,005	0,036	Основа

Рис. 12 Влияние соотношения компонентов на скорость горения смесей со сплавом ФБ20. $T_0 = 20^\circ \text{C}$. 1 – ПТХ7М, 2 – ПТХ7, 3 – ПТХ6, 4 – ПТХ5.

Вид зависимости скорости горения смеси титана с ферробором ФБ20 от дисперсности качественно меняется при предварительном ее нагреве (рис. 13). Наряду со значительным расширением пределов горения по дисперсности порошка титана обращает на себя внимание довольно необычный вид зависимости скорости горения смеси $[(\text{Fe-B}) + \text{Ti}]$ от размеров частиц. В области минимальных размеров частиц (0,025-0,04 мм) их укрупнение приводит к заметному снижению скорости горения. При росте размеров частиц титана до $r_{\text{ср. Ti}} = 0,265 \text{ мм}$ скорость горения увеличивается. Далее, вплоть до $r_{\text{ср. Ti}} = 2 \text{ мм}$, скорость горения вновь снижается. Образование расплава в зоне горения ускоряет процесс смешения компонентов, приводя к росту скорости тепловыделения что, в конечном счете, проявляется в увеличении скорости горения.

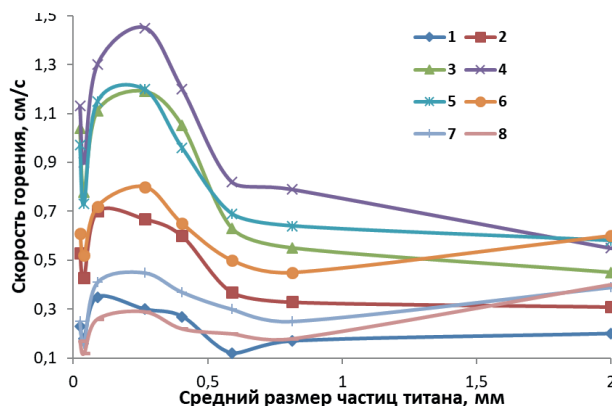


Рис. 13. Влияние дисперсности порошка Ti на скорость горения смеси с ферробором.
 $T_0 = 500^\circ \text{C}$. Ti/B_{ат.}: 1 – 0,35, 2 – 0,45, 3 – 0,70, 4 – 0,86, 5 – 1,05, 6 – 1,57, 7 – 2,44, 8 – 2,78.

Для промышленного производства в качестве источника бора целесообразно использование ферробора с максимальным его содержанием. Синтез реализуется в широком интервале изменения соотношения B:Ti. Горением таких смесей возможно получение сплава с 6-14 % В и 30-60 % Ti. Результаты исследований, проведенных в лабораторных условиях, показали, что управление процессом горения при СВ-синтезе возможно путем выбора следующих параметров: состав исходной шихты; соотношение в ней ингредиентов; дисперсность порошка исходных материалов; пористость исходной шихты; давление азота и/или инертного газа; начальная температура (табл. 10).

Результаты лабораторных исследований были использованы для создания промышленной СВС технологии материалов на основе бескислородных соединений для металлургии. Технологический процесс включает стадии подготовки экзотермической шихты, синтеза горением композиционных сплавов и переработки продуктов синтеза. Синтез горением осуществляют в промышленных реакторах вертикального типа с рабочим объемом 0,15 м³ (рис. 14). Цех НТПФ ЭТАЛОН по производству СВС материалов для металлургии включает участки по дроблению и тонкому помолу, сушке и загрузке тиглей, синтезу, диспетчерской и центральным пультом управления, лаборатории входного контроля сырья и анализа продукции, склада исходных материалов и готовых продуктов. На участке синтеза расположены 40 реакторов СВС, общая площадь цеха составляет ~3000м².

Таблица 10. Параметры регулирования металлургического СВС процесса.

Шихта Параметры		(Fe-V) + N ₂	(Fe-Cr)/Cr + N ₂	(Fe-Si)/Si + N ₂	(Fe-B) + (Fe-Ti)/Ti	(Fe-Ti)/Ti + (Fe-Si)/Si
Содержание основного элемента, %		V: 40-85	Cr: 60-99,9	Si: 45-99	B: 17-25 Ti: 65-99	Ti: 65-99 Si: 45-99
Соотношение компонентов шихты, %		100 (Fe-V)	100 (Fe-Cr)/Cr	100 (Fe-Si)/Si	40-70 (Fe-Ti)/Ti 60-30 (Fe-B)	50-80 (Fe-Ti)/Ti 50-20 FeSi(Si)
Размер частиц, менее мкм		0,04-0,60	0,04-0,30	0,04-0,20	0,04-2,50	0,04-5,0
Пористость шихты, %		40-60	40-55	45-75	35-55	35-55
Давление газа, МПа		N ₂ :0,1-15,0	N ₂ :0,1-15,0	N ₂ :0,1-15,0	Ar:0,01-5,0	Ar:0,01-5,0
Начальная температура шихты, °С		20-600	20-700	20-500	20-700	20-700
Температура горения, °С		1400-1900	1100-1450	1700-2100	1200-1800	1300-1700
Скорость горения, см/с		0,1-0,5	0,01-0,06	0,01-0,04	0,3-1,3	0,5-1,5
Продукты горения		Нитрид феррованадия	Нитрид феррохрома	Нитрид ферросилиция	Борид ферротитана	Ферросиликотитан
Состав продуктов горения	Химический	V: 40-85 N: 8-12	Cr:60-88 N:8-19	Si: 40-75 N: 20-35	Ti: 50-70 B: 5-15	Ti: 45-75 Si: 15-35
	Фазовый	VN, V ₃ N Fe	CrN, Cr ₂ N, (CrFe) ₂ N, Fe	Si ₃ N ₄ , Fe, FeSi	TiB ₂ , TiB, FeTi, Fe	Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ Si ₃ , FeTi, Fe

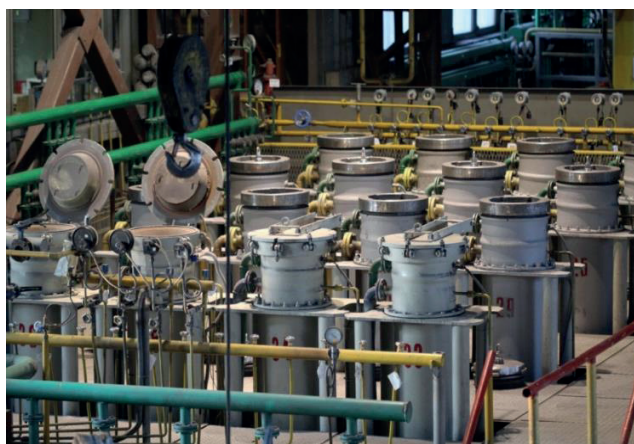


Рис. 14. Промышленные СВС реактора. НТПФ ЭТАЛОН, г. Магнитогорск.

СВС цех имеет возможность производить до 10 тонн продукции в сутки. Промышленное использование СВС технологии в металлургии в настоящее

время полностью вытеснило вакуумтермическую технологию производства азотированных лигатур. Производственная программа нового цеха включает выпуск специализированных составов композиционных легирующих материалов для выплавки стали и огнеупоров (табл. 11).

Примеры промышленных испытаний. Промышленные испытания композиционного легирующего сплава борид ферротитана проводили в условиях ЭСПЦ ОАО «ММК» при выплавке стали марки 40Г1Р, используемой для изготовления узлов гусениц тракторов. Для проведения опытных плавов была наработана промышленная партия композиционного легирующего материала. Полученная композиция содержала 59,6 % Ti, 6,4 % B, 10,1 % Al, 1,9% C; Fe-ост. Легирование бором осуществлялось параллельно в двух ковшах. В первый ковш было задано 25 кг FeB с 16,3 % B и 200 кг FeTi с 33,1 % Ti из расчёта получения 0,03 % Ti и 0,002 % B. Во второй ковш ввели 55 кг новой лигатуры из расчёта получения 0,00176 % B и 0,0164 % Ti. В обоих случаях легирующие материалы вводили при выпуске плавки из печи в струю металла, параллельно с раскислением стали алюминием. Химический анализ полученной стали показал, что, за счёт использования новой лигатуры вдвое повысилось извлечение титана и в 1,4 раза бора, при этом расход легирующего материала снизился примерно вчетверо (табл. 12).

Таблица 11. Производство СВС материалов для металлургии.

СВС композиция	Потребители	Область применения	Объём производства 2008-2017 гг.
Азотированный феррованадий ФЕР-ВАНИТ®	ЕВРАЗ ЗСМК, ЕВРАЗ НТМК, ОАО ЧМК, ПАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»	Выплавка рельсовой и конструкционной стали ~500 тыс. т. (оценка)	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный феррохром ХРОМАНИТ	ОАО «Ижсталь», ОАО «Электросталь», ОАО «ММК, F.W.Winter Inc & Co	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов ~20 тыс. т (оценка)	Серийное производство ~200 т
Азотированный хром /нитрид хрома ХРОМАНИТ	НПО САТУРН	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®А	ОАО «ММК», Группа НЛМК	Выплавка трансформаторной стали, 200 тыс. т/год (оценка)	Серийное производство ~300 тонн
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®AL, AT	ОАО «ММК», TRB refractories	Производство леточных и желобных масс, 80 тыс. т/год (оценка)	Серийное производство ~2500 тонн
Азотированные марганец, силикомарганец	ОАО ЧМК, ОАО «ОЭМК,	Выплавка рельсовой и конструкционной стали	Серийное производство
Антиоксиданты	Группа Магнезит, ООО «Огнеупор»	Изготовление углеродистых огнеупоров	Опытно-промышленные партии
Ферросиликотитан, борид ферротитана,	ОАО «ММК»	Выплавка конструкционной и трубной стали	Опытно-промышленные партии

В настоящее время существует большое количество сталей, в которых титан используется как легирующий элемент, повышающий эксплуатационные свойства металла.

Таблица 12. Химический состав стали.

Технология выплавки	Массовая доля, %							Степень усвоения, %	
	C	Si	Mn	S	P	Ti	B	Ti	B
Традиционная	0,40	0,22	1,18	0,021	0,016	0,009	0,0013	30	65
Опытная	0,39	0,24	1,15	0,022	0,017	0,010	0,0016	61	91

Основные из них – это нержавеющие стали, IF-стали, применяемые для изготовления кузовов автомобилей и корпусов бытовой техники и HSLA-стали, используемые главным образом для производства труб и элементов металлоконструкций. Основной трудностью при легировании стали титаном является его высокая активность к кислороду. Решить эту проблему можно заменой ферротитана на комплексные сплавы, содержащие помимо титана другие высокоактивные элементы (Si, Al, Ca и др).

Для проведения промышленных испытаний была наработана опытно-промышленной партии ферросилицида титана с использованием порошков титана и ферросилиция, из которой была выпущена опытная партия порошковой проволоки с наполнителем. Материал представлял собой композит на основе силицида Ti_3Si_2 , связкой для которого служил сплав на основе железа. Разработаны технические условия «Легирующий материал Ферросилицид титана» ТУ 0868-032-21600649-2011. Параллельно использовалась обычная порошковая проволока с наполнителем ферротитан марки ФТи70С05 ГОСТ 4761-91. Диаметр порошковой проволоки 14 мм, скорость ввода – 180 м/мин. При практически одинаковом содержании титана, новый сплав более чист примесям (табл. 13). Плавки проводились в 370-тонных кислородных конвертерах в условиях ОАО ММК с последующей обработкой на установке ковш-печь и дегазации на установке вакуумирования стали ВЦ-385. Выплавлялась сталь марки 17Г1С-У, предназначенная для изготовления электросварных труб диаметром 530-1220 мм. Сталь разливалась на МНЛЗ в слэбы сечением 250x2320 мм. Результаты опытных плавки приведены в табл. 14.

Таблица 13. Химический состав лигатур с титаном.

Легирующий сплав	Содержание элементов, вес. %									Коэффициент заполнения, %
	Ti	Si	Al	C	S	P	N	O	H	
ФТи70С05	70,1	0,4	2,5	0,17	0,019	0,022	0,41	1,36	0,03	69,0
ФСТ70	69,8	14,3	9,8	0,12	0,005	0,008	0,10	0,05	0,005	72,0

Таблица.14. Результаты промышленных испытаний СВС ферросиликотитана.

Количество разлитой стали, т	Марка легирующего сплава	Общий расход, кг	Удельный расход, кг/т	Количество введенного титана, %	Количество титана в слитке, %	Степень усвоения титана, %
351,5	ФТи70С05	200	0,569	0,0398	0,019	37,7
374,2	ФТи70С05	178	0,476	0,0333	0,025	63,1
367,4	ФТи70С05	328	0,893	0,0623	0,019	25,7
374,2	ФТи70С05	198	0,529	0,0370	0,025	56,8
371,1	ФСТ70	120	0,323	0,0226	0,019	66,3
374,7	ФСТ70	118	0,315	0,0220	0,021	77,3
367,4	ФСТ70	123	0,335	0,0234	0,022	76,9

Проведенные промышленные плавки показали, что использование для легирования стали ферросиликотитана повышает степень усвоения и уменьшает расход легирующего материала в 1,6 раза.

Таким образом, создана специализированная промышленная СВС технология получения материалов на основе бескислородных соединений для сталеплавильного и доменного производств. Решена принципиальная задача: впервые создано многотоннажное СВС производство для металлургии. Разработан новый подход к практической реализации СВС метода и показана возможность применения продуктов синтеза в металлургии путем вовлечения в исследование систем, содержащих ферросплавы. Металлургический вариант СВС процесса, основанный на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов, значительно расширяет возможности синтеза горением. Решена проблема микролегирования стали азотом, бором и титаном при выплавке современных высококачественных сталей путем создания нового класса лигатур – композиционных сплавов на основе нитридов, боридов и силицидов титана, ванадия, хрома и др. переходных металлов. Создано специализированное промышленное оборудование – ряд СВС реакторов с рабочим объемом 0,06, 0,15 и 0,3 м³ – для серийного производства продукции на основе тугоплавких неорганических соединений для металлургии. Освоено промышленное СВС производство композиционных материалов на основе бескислородных соединений в г. Магнитогорске на производственных площадях Научно-технической производственной фирмы Эталон. Мощность нового производства до 5 тыс. тонн СВС продукции в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиятдинов М. Х., Шатохин И. М., Леонтьев Л. И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 339-347.
2. Зиятдинов М. Х., Шатохин И. М., Леонтьев Л. И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида ферросилиция и бориды ферротитана. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2018. Т. 62. № 6. С. 453-460.
3. Ziatdinov M. Kh. Metallurgical SHS Processes as a Route to Industrial-Scale Implementation: An Autoreview // Int. J. of SHS. 2018. Vol. 27. No. 1. P. 1-13.

4. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. Москва. ТОРУС ПРЕСС. 2007. 336 с.
5. Мержанов А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв.РАН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 1. С. 7-31.
6. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия. 1988. 784 с.
7. Ферросплавы: Справочное издание // Мизин В. Г., Чирков Н. А., Игнатьев В. С. и др. - М.: Металлургия. 1992. 415 с.
8. Авт. Св-во 420394. СССР. Способ обработки порошкообразных материалов // Найборошенко Ю. С., Итин В. И., Ушаков А. Г., Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Маслов В. М. и др. Оpubл. 25.03.1974. БИ № 11.
9. Дубровин А. С. Металлотермические процессы в черной металлургии // Сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. - Черноголовка. 1975. С. 29-42.
10. Аллюминотермия // Лякишев Н. П., Плинер Ю. Р., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И. - М.: Металлургия. 1978. 424 с.
11. Маслов В. М., Боровинская И. П., Зиятдинов М. Х. Горение систем ниобий-алюминий и ниобий-германий // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 1. С. 49-57.
12. Ziatdinov M. Kh. and Shatokhin, I. M., SHS technology of ferroalloys nitriding, Proc. Int. Congress INFACON XII, Helsinki, 2010, pp. 899–909.
13. Pat. 2080785 GB. Pat.3011962 DE. Int. cl. C22C 1/04. B22F 3/12. C22C29/00. Metallic composition and method of its manufacture // Ziatdinov M. Kh., Maksimov Yu. M., Kolmakov A. D., et.al. Publ. 24.04.1983
14. Манашев И.Р., Шатохин И.М., Зиятдинов М.Х., Бигеев В. А. Особенности микролегирования стали бором и новый материал для его осуществления // Сталь. 2009. № 10. С. 34-38.
15. Zajac S., Lagneborg R. and Siwecki T. The Role of Nitrogen in Microalloyed Steels. Proceedings of the International Conference on “Microalloying 95”, Pittsburgh, 11-14 June 1995. P. 321-340.
16. Berns H. Manufacture and Application of High Nitrogen Steels // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 909-914.
17. Hanninen H.E. Application and Performance of high Nitrogen Steels //Steel GRIPS. 2004. N.2. P.371-380.
18. Kitchingman W. J., Bedford G. M. Mechanism and Transformation Kinetics of the Alpha → Sigma Phase Transformation in Iron-Vanadium Alloys // Metal Science Journal. 1971. Vol. 5. No. 1. P. 121-125.
19. Jun Ichi Seki, Masuo Hagiwara, Tomoo Suzuki. Metastable order-disorder transition and sigma phase formation in Fe-V binary alloys // J of Materials Science. 1979. V. 14, N. 10. P. 2404-2410.
20. Зиятдинов М. Х. Шатохин И. М. Производство СВС-нитрида феррованадия для выплавки высокопрочных низколегированных сталей // Сталь. 2009. № 11 С. 39–46.
21. www.nitrovan.com.
22. Зиятдинов М. Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 51-60.
23. Krastev D. Nitriding of Ferroalloys // VI-th International Metallurgical Congress, Ohrid. Macedonia. May 2014. P. 1-6.
24. Зиятдинов М. Х. Шатохин И. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррохрома // Сталь. 2009. № 9. С. 48–53.
25. Patent 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride // Iwamoto S. Denki Kagaku Kogyo. Publ. 13.01.1977.
26. Hampshire S. Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties. // J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007. V.24. № 9. P. 43-50.

27. Svein Tonseth. Dusty by - product yield hard cash // GEMINI.1998. No.1. P.1-4.
28. Kometani K., Lizuka K., Kaga T. Behavior of Ferro-Si₃N₄ in Blast Furnace Tap Hole Mud // Taikabutsu, 1998, v.50, № 6, p.326-330.
29. Muroi N. New Taphole Mud for Blast Furnaces // Taikabutsu, 1999, v.51, № 4, p.192-196.
30. Lopes A.B. The Influence of Ferro Silicon Nitride on the Performance of the Modern Taphole Mud for Blast Furnace // Refractories Applications and News, 2002, v.7, № 5, p.26-30.
31. Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel // Steel research. 1987. №1. P.18-25.
32. Мукасян А. С., Мержанов А. Г., Мартыненко В. М., Боровинская И. П., Блинов М. Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1986. № 5. С. 43-49.
33. Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 45-52.
34. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Combustion reaction characteristics in the nitridation of the silicon // Adv. Ceram. Mater. 1986. V. 2. № 4. P. 780-785.
35. Zakorzhetskii V. V., Borovinskaya I. P. Some Regularities of α -Si₃N₄ Synthesis in a Commercial SHS Reactor // Int. J. SHS. 2000. Vo. 9. №2/ P.171-191.
36. Павлов С. В., Снитко Ю. П., Плюхин С. Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция // Электрометаллургия. 2001. № 4. С. 22-28.
37. Vlasova M. V., Lavrenko V. A., Dyubova L. Yu., Gonzalez – Rodriguez, Kakasey M.G. Nitriding of Ferrosilicon Powders // J. of Materials Synthesis and Processing. 2001. V.9. №3. P.111-117.
38. Andrievski R. A. Melting Point and Dissociation of Silicon Nitride // Int. J. SHS. 1995. Vol. 4. №3. P. 237-244.
39. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы производства и применения СВС- нитрида ферросилиция // Сталь, 2008. №1 с.26-31.
40. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Experience in the Development, Production, and Use of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Materials in Metallurgy // Metallurgist. 2008. Vol. 52. No. 11–12.
41. Ziatdinov M. Kh., Shatokhin I. M. Using Ferrosilicon Nitride of Nitro-Fesil Grade in Gate and Spout Components // Refractories and Industrial Ceramics 2008. Vol. 49, No. 5. P.383-387.
42. Digges T.G., Irish C. R. and Carwile N. L. Effect of Boron on the Hardenability of High-Purity Alloys and Commercial Steels // Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, Research Paper RP1938. 1948. – Vol. 41. P.127 – 143.
43. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Борсодержащие стали и сплавы М.: Metallurgia. 1986. 192 с.
44. Pat. 1071968 CN. Pat. 2681877 FR. Int cl. C22C 1/05, C22C 29/14. Method of making mixturealloy boron // Ziatdinov M.Kh., Maximov Y.M., Merzhanov A.G. Publ. 12.05.1993.
45. Авт. Св-во 1830393 СССР. МПК C22C 33/00. Способ получения композиционных борсодержащих сплавов для легирования стали //Тугутов А. В., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М. Опубл. 30.07.1993 г. Б. И. № 28.

ГЛАВА 19

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИОННЫХ СОСТАВОВ НА ПРОЦЕССЫ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

М.А. Корчагин^{1,2}, Н.З. Ляхов¹, В.Е. Зарко^{2,3}

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 63128, Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

² Научно-исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск,

³ Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Новосибирск

DOI: 10.31857/S9785907036383000019

В последние годы наблюдается растущий интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА). Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить концентрационные пределы горения, использовать для синтеза такие составы, которые в обычных условиях не горят из-за низкой калорийности, отказаться от необходимости прессования исходных образцов, реализовать твердофазный режим горения даже в составах с таким легкоплавким реагентом, как алюминий [1-4]. Во многих экзотермических системах после предварительной МА и последующей самораспространяющейся реакции удастся получать монофазные продукты с наноразмерным зерном. Проблема многофазности образующихся продуктов характерна для многих СВС составов, в частности, практически для всех интерметаллидных систем [5-7].

Переход СВС системы в новое состояние, реализующийся при интенсивной пластической деформации в условиях механической активации, может способствовать лучшему пониманию механизма процессов, протекающих в волне горения. С другой стороны, использование метода СВС в механохимии позволяет сократить время, необходимое для получения целевого продукта, с десятков (а иногда и сотен) часов до нескольких минут, что резко снижает возможность загрязнения продукта за счет натира со стенок барабанов и шаров мельницы [3].

Для механоактивации экзотермических составов используются аппараты различной конструкции и энергонапряженности. Известно, что даже при использовании аппаратов одного типа, например, планетарных шаровых мельниц, результаты МА зависят от многих параметров, среди которых: скорость, ускорение, масса, размеры и форма мелющих тел; геометрические размеры барабанов; отношение массы шаров к массе активируемой смеси; среда, в которой происходит МА (инертный газ, вакуум, воздух, жидкость) и многое другое [8]. Все это затрудняет сопоставление результатов разных публикаций в данной области.

В данной работе приведены результаты исследований влияния МА на основные параметры и особенности самораспространяющихся реакций в активированных составах, полученные в ИХТТМ СО РАН с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2 с водяным охлаждением [9]. В настоящее время мельница АГО-2 является самой энергонапряженной из всех аппаратов этого типа [8, 10]. Методики проведения экспериментов и изучения образцов описаны в работах [11, 12].

Хорошо известно, что при механической обработке в планетарных мельницах существенно изменяются морфология и микроструктура исходных реагентов [8, 10, 13]. В смесях хрупких веществ в основном происходит измельчение, а в случае смесей пластичных металлов или смесей металлов с аморфными углеродом или бором происходит образование механокомпозитов. Это, как правило, довольно крупные образования с размерами от десятков до сотен микрон, а в некоторых составах и крупнее, вплоть до миллиметровых размеров. Но размер зерна исходных компонентов в этих композитах уменьшается до нанометровых значений. Например, в образцах состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ уже после активации в течение 1.5 минут образуются плотные механокомпозиты с размерами от 10 до 300 мкм. При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что исходные реагенты в этих композитах оказываются измельченными до нанометровых размеров [2-4, 7]. Кроме того, очевидно, что на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах исходных порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Особенно это существенно для составов, содержащих алюминий.

Считается, что основным актом деформации, реализующимся при МА, является удар со сдвигом [8]. Механическое воздействие при активации в планетарных шаровых мельницах является импульсным и локальным. Поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания порошковых смесей в барабанах мельницы, а только в момент соударения шара с локальным участком образца и в короткое время после удара.

Известно, что при высоких сжимающих нагрузках диффузионные процессы замедляются. Поэтому при пониженных температурах деформации ($< 0.3 T_{\text{пл}}$) накопление дефектов максимально, а развитие релаксационных процессов заторможено [14, 15]. Именно это приводит к генерации в МА образце высоких концентраций неравновесных дефектов и внутренних напряжений.

К сожалению, несмотря на большое число работ, в механохимии так и не существует единой точки зрения на механизм и основные каналы аккумуляирования запасенной в результате МА энергии. Считается, что не менее 90-95% подводимой механической энергии превращается в теплоту, и лишь оставшаяся ее часть идет на увеличение поверхностной энергии и образование дефектов кристаллической структуры реагентов [8, 10, 13]. В некоторых случаях при МА низкокалорийных составов величину запасенной в результате активации энергии удастся определить с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве примера на рис.

1 приведена ДСК кривая тепловыделения для состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ после 3-х минутной активации [12].

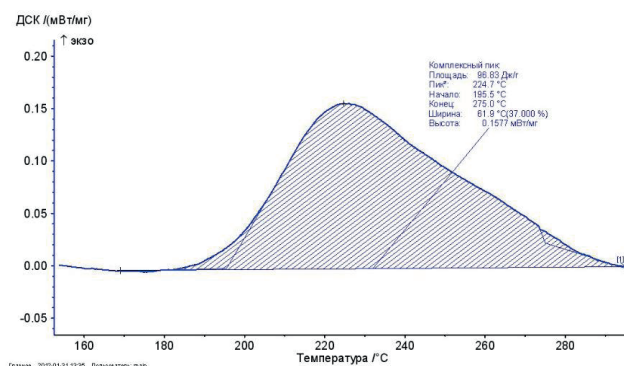


Рис. 1. Интегральная кривая ДСК для состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ (3 мин. МА).

Скорость нагрева образца составляла 10 град/мин. Видно, что тепловыделение начинается при температуре примерно 180°C и заканчивается при температуре $280 - 290^{\circ}\text{C}$. Установлено, что образование продуктов химического взаимодействия, а именно, небольшого количества NiAl_3 , при этой скорости нагрева наблюдается при более высокой температуре, равной $\approx 330^{\circ}\text{C}$. Отсюда следует, что все тепловыделение на данном рисунке имеет нехимическую природу, а обусловлено отжигом дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации смеси реагентов при МА. Естественнo предположить, что эта часть тепловыделения в первом приближении и является запасенной при МА энергией. Для данного конкретного эксперимента в пересчете на моль эта энергия равна 19.67 кДж. Если сравнить это значение с энтальпией образования продукта химического взаимодействия в данной системе, а это Ni_3Al (153.35 кДж/моль [16]), то запасенная энергия равна почти 13% от энтальпии образования продукта химического взаимодействия в данном составе.

Скрытая теплота плавления никеля и алюминия равны 17.6 и 10.67 кДж/моль, соответственно [17]. То есть, запасенная при МА энергия превышает эти значения. Известно, что в порошковых смесях площадь контакта реагентов составляет $10^{-3} - 10^{-7}$ от общей площади поверхности частиц [18]. По данным [2-4], в случае реакционных систем с пластичными компонентами, в образующихся механокомпозитах относительная площадь контакта увеличивается практически до 1. Если в реакционной смеси содержится в достаточно большом количестве хрупкий компонент, то образование плотных композитов не происходит. Например, в стехиометрических смесях SiO_2 с Al в результате МА происходит, в основном, только измельчение оксида кремния и диспергирование алюминия [19].

Имеющиеся к настоящему времени данные по влиянию предварительной МА экзотермических систем свидетельствуют, что все эти факторы значительно увеличивают реакциюную способность компонентов смеси и,

в частности, приводят к увеличению скорости и температуры горения.

Во многих работах по влиянию предварительной МА исходных реакционных смесей на основные параметры СВС процессов и состав продуктов горения используются активаторы с низкой энергонапряженностью, что приводит к длительным периодам обработки (порядка нескольких часов). В этих работах констатируется, что предварительная МА СВС смесей приводит к монотонному увеличению скорости и температуры горения. На самом деле эта зависимость имеет более сложный характер. Установлено, что при использовании более энергонапряженной планетарной шаровой мельницы АГО-2 зависимости скорости и температуры горения от времени МА имеют вид кривых с максимумом [1, 2, 3, 20].

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости скорости, максимальной температуры горения и удельного тепловыделения от времени МА в АГО-2 состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ [2]. Следует особо подчеркнуть, что приведенные данные получены при продолжительности МА в используемой мельнице, не превышающей нескольких минут.

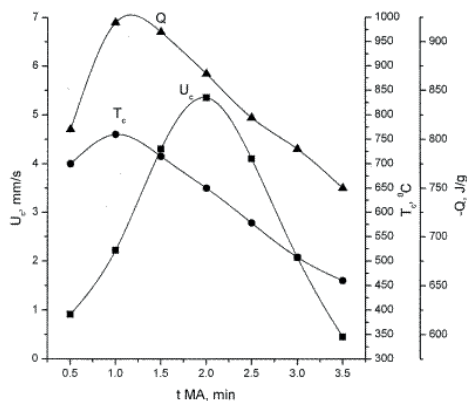


Рис. 2. Зависимости скорости горения U_b , температуры горения T_b и удельного тепловыделения Q от времени предварительной МА для состава $3\text{Ni} + \text{Al}$.

Значения максимальных температур горения, как правило, увеличиваются при кратковременной МА. Они могут приближаться к уровню адиабатической температуры, но никогда не достигают его [1]. Установлено, что восходящий участок этих кривых связан с процессами, сопровождающими образование механокомпозиатов, т.е. с увеличением дисперсности и площади контакта реагентов и аккумулярованием части подводимой механической энергии.

Снижение скорости горения сейчас принято связывать с началом образования первичных продуктов взаимодействия уже при активации. В некоторых системах первичные продукты обнаруживаются при рентгенофазовом анализе. Еще одной причиной этого снижения, можно считать отжиг неравновесных дефектов, созданных в образце на более ранних стадиях МА. Температура в барабанах мельницы растет при увеличении времени активации. Поэтому дефекты, созданные при меньших временах МА, начинают отжигаться, что и приводит к снижению скорости реакции.

Однако в настоящее время уже очевидно, что этот вопрос требует отдельного изучения для каждой СВС системы. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что, например, в смесях ниобия с алюминием горение в МА составах не удастся осуществить, если на рентгенограммах продуктов активации появляется слабая линия основного отражения интерметаллида NbAl. С другой стороны, в системе титан-углерод СВС инициируется и в образцах, в которых линии карбида титана на рентгенограммах МА образцов сравнимы по интенсивности с линиями исходного Ti [20]. Отсюда следует, что определяющее значение для снижения скорости или даже прекращения горения имеет не только факт частичного образования продуктов взаимодействия уже при активации, но и вопрос о локализации этого продукта.

На рис. 2 обращает на себя внимание несовпадение максимумов скорости и температуры горения. Максимум T_b соответствует 1 мин активации, а максимум скорости горения наблюдается при 2 мин активации. Приведенные на этом же рис. 2 кривые для значений удельного тепловыделения Q , полученных с помощью ДСК, хорошо согласуются с кривыми для значений T_b .

В работе [2] обнаруженное несовпадение максимумов скорости и температуры горения предложено объяснять действием эстафетного механизма горения. Исходя из этого, следует считать, что величина T_b определяется скоростью тепловыделения, обусловленного процессами, происходящими внутри композитов. Линейная же скорость горения определяется теплопередачей от горячего (уже сгоревшего) композита к холодному. Сегодня действие эстафетного механизма горения в СВС составах можно считать однозначно установленным [1].

Полученные результаты позволили определить режимы предварительной активации, после которых удалось реализовать твердофазное горение даже в составе с таким легкоплавким реагентом, как алюминий [2-4]. Например, в составе $3Ni + Al$ после 2.5 - 3 мин МА продукты СВС практически неотличимы от исходных механокомпозитов. Они представляют собой совершенно не спеченный порошок, состоящий из частиц, по форме и размерам идентичный исходным механокомпозитам. На поверхности некоторых сгоревших композитов сохраняются даже следы сильной пластической деформации типа следов волочения. Единственное отличие от исходных образцов заключается в том, что некоторые механокомпозиты становятся менее плотными. При меньших временах МА образцов данной системы на отдельных участках поверхности частиц продуктов горения наблюдаются следы оплавления. При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что размер зерна продуктов твердофазной реакции не превышает 100 нм [2].

Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о реализации твердофазного режима реакции в МА образцах на масштабном уровне механокомпозитов. Вопрос о механизме реакционного взаимодействия на масштабном уровне наноразмерных зерен реагентов внутри механокомпозитов требует дополнительных исследований.

Реализация твердофазного режима в данной системе свидетельствует о равномерности распределения исходных элементов в механокомпозитах, независимо от их размера. Известно, что в системе Ni – Al существуют че-

тыре интерметаллида. Поэтому в случае неравномерного распределения элементов в механокомпозитах разных размеров продукты твердофазной реакции были бы немонифазными, так как отсутствует возможность гомогенизации состава этих продуктов в жидкой фазе.

С практической точки зрения очень важно, что во многих экзотермических системах после предварительной МА и последующей реакции в режимах СВС или теплового взрыва в низкокалорийных составах удается получать монифазные продукты. (Проблема монифазности образующихся продуктов характерна для многих систем, в частности, практически для всех интерметаллидных систем [16]). Например, в составе $3\text{Ni}+\text{Al}$ уже после 2.5 – 3 мин МА удается получить строго монифазный интерметаллид состава Ni_3Al как в режиме СВС, так и теплового взрыва [2-4, 12]. При меньших временах предварительной МА на рентгенограммах продуктов присутствуют и небольшие по интенсивности линии NiAl , и Ni .

Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах: послойного горения (СВС) и теплового взрыва (ТВ) [1]. Большая часть экспериментальных исследований в МА составах посвящена изучению режимов послойного горения. Особенности динамики процесса тепловыделения в режиме ТВ в активированных системах еще мало изучены. Вместе с тем синтез в режиме ТВ обладает рядом преимуществ, обусловленных возможностью внешнего воздействия на реакционную способность смеси путем изменения темпа внешнего нагрева, температуры окружающей среды, времени выдержки образца после прохождения реакции и т.д. Это способствует более полному прохождению реакции, что особенно важно для низкокалорийных составов. Кроме того, термограммы теплового взрыва позволяют получать информацию о таких важных параметрах синтеза, как эффективная энергия активации взаимодействия реагентов и критические условия инициирования ТВ [5-7].

Традиционно синтез в режиме теплового взрыва используется для систем с низким тепловым эффектом. Наиболее распространенным способом осуществления синтеза в режиме ТВ является линейный нагрев с постоянной скоростью в широком интервале скоростей от 0.5 до 2000 град/мин. [21, 22]. При использовании традиционных порошковых смесей методом ТВ синтезированы интерметаллиды (в основном алюминиды) и композиты на их основе, а также тугоплавкие карбиды, силициды, нитрид кремния и композиты на их основе. В этих экспериментах для некоторых составов обнаружена зависимость температуры инициирования, значений максимальных температур ТВ, плотности и фазового состава продуктов от скорости нагрева (системы $\text{Ni} - \text{Al}$, $\text{Nb} - \text{Al}$). В других же системах, например, $\text{Ti} - \text{Ni}$, скорость нагрева слабо сказывается на параметрах ТВ и составе продуктов [21, 22].

Очевидно, что предварительная МА исходных порошковых смесей, которая приводит к существенному изменению микроструктуры образца и аккумулярованию части подводимой энергии, должна влиять и на основные параметры последующего теплового взрыва. Для ТВ основными являются температура инициирования ТВ (T_{ign}), максимальная температура процесса (T_{max}) и фазовый состав конечных продуктов.

Снижение температуры инициирования ТВ после предварительной МА установлено уже для довольно большого числа экзотермических систем [1, 23]. Величина этого эффекта зависит от состава конкретной системы, природы компонентов и условий МА (длительности, энергонапряженности и типа используемого активатора). Так, если в работах [24, 25] установлено, что температура начала экзотермического взаимодействия в системах $\text{Fe}^+(10\div 90) \text{ мас.}\% + \text{Al}$ и $\text{Nb} + 3\text{Al}$ снижается после МА в используемом активаторе всего на $100\div 250^\circ$, то при МА в более энергонапряженном аппарате для составов на основе титана это снижение составляет уже сотни градусов (максимальное значение $600\div 700^\circ$ обнаружено для состава $\text{Ti} + 26\% \text{ Si}$) [26]. По данным [27] температура инициирования реакции в МА образцах системы $\text{Ti} - \text{C}$ снижается на 900°C .

На рис. 3 приведены зависимости значений T_{ign} и T_{max} для состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени предварительной активации исходной порошковой смеси [12]. Видно, что при увеличении времени МА температура инициирования ТВ снижается от температуры плавления самой легкоплавкой эвтектики в данной системе (640°C) до температуры $175\div 180^\circ\text{C}$. Эти данные получены при скорости нагрева образцов 30 град/мин .

При увеличении продолжительности МА (рис. 3) значения максимальных температур реакции также понижаются с 1340 до 1050°C . В связи с этим интересно отметить, что и при фронтальном режиме реакции (СВС) в активированных образцах данного состава наблюдается снижение значений максимальных температур горения, начинающееся после 1 мин МА [2]. Изменяется и фазовый состав продуктов ТВ. Но изменение состава здесь несколько отличается от установленного при проведении реакции в режиме СВС в МА образцах этой же системы. По данным РФА, образование монофазного Ni_3Al при ТВ наблюдается уже после 1.5 мин МА. При меньших временах предварительной МА (0.5 и 1 мин) на рентгенограммах продуктов ТВ кроме линий Ni_3Al присутствуют небольшие по интенсивности линии Ni_2Al_3 , а иногда и Ni [7].

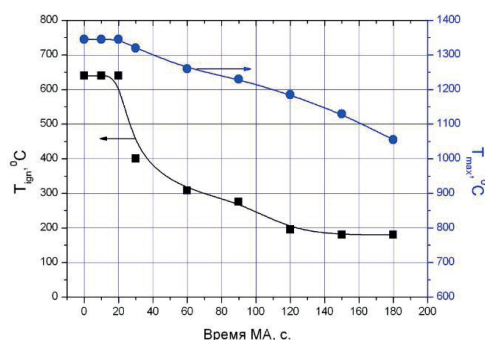


Рис. 3. Зависимости температуры инициирования и максимальной температуры теплового взрыва состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени предварительной МА.

В исследованиях на сканирующем электронном микроскопе установлено, что и при ТВ реализуется твердофазный режим реакции. Продукты ТВ после 2.5 - 3 мин МА также представляют собой совершенно не спеченный порошок, не отличающийся от исходных композитов.

Твердофазный режим ТВ реализован и на искусственно созданном низкокалорийном составе $\text{Ti} + 4 \text{ мас.}\% \text{ C}$ [12]. Установлено, что при скорости нагрева образца 40 град/мин тепловой взрыв в образцах данного состава реализуется, начиная с 3 мин предварительной МА.

Как показано на рис. 4, где приведены зависимости значений T_{ign} и T_{max} ТВ от продолжительности МА, эти температуры имеют очень низкие значения. При увеличении времени МА от 3 до 7 мин температура инициирования ТВ понижается с 500 до 360°C. Это значение практически не изменяется при увеличении продолжительности МА до 10 мин. Максимальная температура ТВ в МА образцах понижается с 960 до 810°C. Установлено, что независимо от продолжительности предварительной МА продуктами ТВ данного состава являются титан и карбид титана. И это свидетельствует о том, что здесь также реализуется истинно твердофазное взаимодействие реагентов. Согласно диаграмме состояния в системе $\text{Ti} - \text{C}$ образуется только одно соединение – карбид титана [28]. Поэтому в образцах исследуемого состава нечему плавиться при максимальных температурах ТВ. Температура плавления титана равна 1660°C, температура эвтектики всего на 7 градусов ниже (1653°C), а температура плавления карбида титана превышает 3000°C ($3073 \pm 25^\circ\text{C}$) [28].

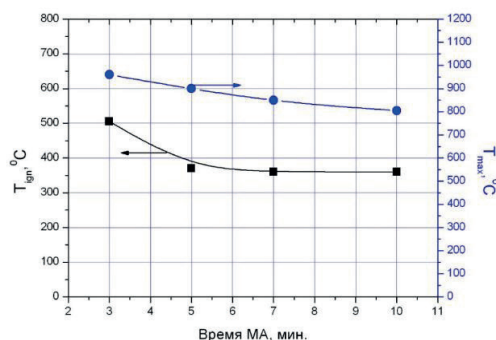


Рис. 4. Зависимости температуры иницирования и максимальной температуры теплового взрыва состава $\text{Ti} + 4 \text{ мас.}\% \text{ C}$ от времени предварительной МА.

Стехиометрическое содержание углерода в реакции $\text{Ti} - \text{C}$ для получения карбида титана равно 20.03 мас. %. Это типичный СВС состав с адиабатической температурой горения, равной температуре плавления TiC [29], и очень высокими скоростями горения. Считается, что интенсивное взаимодействие титана с углеродом с образованием TiC начинается только после плавления титана [1, 23]. Отсюда следует, что предварительная МА исследуемого низкокалорийного состава в течение 7-10 мин приводит к снижению температуры иницирования реакции на 1300°C. Примерно такое же по величине снижение температуры иницирования реакции после МА установлено в [23] и в стехиометрических смесях тантала и ниобия с углеродом.

Аналогичные данные по снижению температуры иницирования химической реакции и реализации твердофазного режима взаимодействия реагентов после предварительной активации исходных смесей обнаружены

при синтезе монокарбида вольфрама [11]. В качестве исходных реагентов использовались смеси вольфрама с сажей состава $W + 1.1C$.

На рис. 5 приведены графики зависимости размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и внутренних микронапряжений вольфрама от времени МА в образцах исследуемого состава. Видно, что наибольшее снижение значений ОКР наблюдается на самых ранних стадиях периода активации (при 1 – 3 мин МА). При увеличении времени активации значения ОКР изменяются не так значительно, но на этих стадиях происходит увеличение доли аккумулируемой энергии МА.

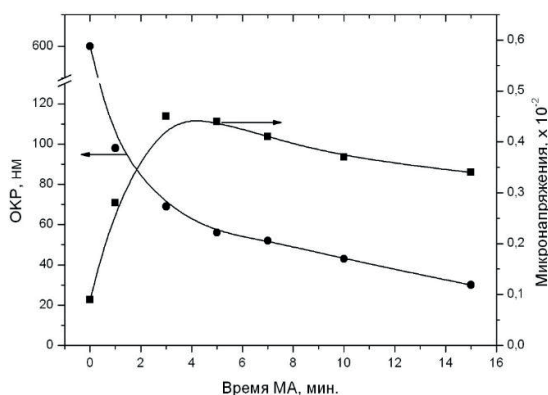


Рис. 5. Зависимости размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений вольфрама от времени МА.

Зависимость значений внутренних напряжений на графике имеет вид кривой с максимумом. Очевидно, что снижение этих значений после максимума связано с повышением температуры в барабанах мельницы при увеличении времени МА. Известно, что повышение температуры наклепанного металла в первую очередь приводит к отжигу внутренних напряжений [14, 15].

Установлено, что ТВ в активированных образцах исследуемого состава удастся реализовать, начиная с 4 мин МА. При меньших значениях МА наблюдается только небольшое и медленное тепловыделение. Продукты реакции в этом случае состоят из смеси W , W_2C и WC . В интервале времен предварительной МА реакционных смесей от 5 до 15 мин, включительно, продукты реакции состоят только из WC . То есть, ТВ реализуется после предварительной МА даже в такой низкокалорийной системе ($Q_p = -35.17$ кДж/моль, $T_{ад} = 963K$ [11]).

На рис. 6 приведена типичная термограмма ТВ образца состава $W + 1.1C$ после 10 мин МА. Проведено исследование особенностей тепловыделения и динамики фазообразования во время нагрева МА образцов данной системы. Полученные результаты свидетельствуют, что на участке (а – в) термограммы происходит образование W_2C , а при температуре выше точки (в) ($770 \pm 10^\circ C$) в образце начинается образование WC . Отсюда следует, что именно образование монокарбида приводит к резкому ускорению тепловыделения, приводящему затем в точке с ($920^\circ C$) к ТВ.

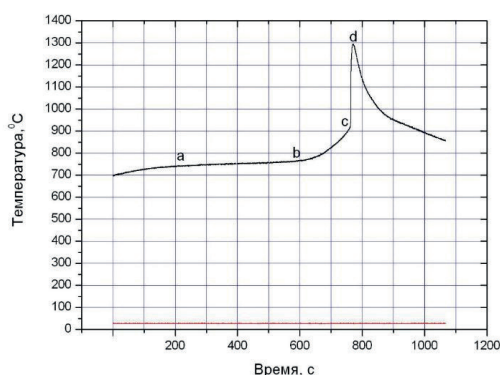


Рис. 6. Термограмма теплового взрыва в составе W + 1.1C (10 мин МА).

Установлено, что значения температуры инициирования ТВ очень слабо зависят от времени МА. Изменяются они от 950 до 920°C при увеличении времени МА от 4 до 15 мин. Значения максимальных температур ТВ при этом снижаются от 1350 до 1230°C [11].

Продукты ТВ представляют собой совершенно неспеченный порошок, состоящий из отдельных мелкодисперсных частиц и неплотных, пористых агломератов с размерами 1 – 20 мкм. Размер зерна в этих агломератах составляет $0.2 \div 0.5$ мкм.

Полученные данные свидетельствуют, что в активированных образцах данного состава также реализуется твердофазный режим реакции. Температура самой легкоплавкой эвтектики в системе вольфрам - углерод равна $2715 \pm 5^\circ\text{C}$ [28]. Это значение более чем в два раза превышает значения максимальных температур реакции в активированных образцах.

Известно, что один из традиционных способов получения карбида вольфрама заключается в нагреве смесей вольфрама с сажей или графитом в водороде или диоксиде углерода до температуры 1400 -1500°C и выдержке при этой температуре в течение нескольких часов [30].

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют, что температуру синтеза карбида вольфрама удастся понизить, как минимум, на 400-500°C в результате кратковременной предварительной активации. При этом синтез проводится в аргоне, а не в водороде, или CO_2 и в течение всего нескольких минут (13 – 14 мин.), необходимых для нагрева образца до температуры инициирования самораспространяющейся реакции.

С использованием предварительной МА исходных порошковых смесей удастся понизить температуру инициирования ТВ в образцах составов Nb + Al и 3Ti + Al [12, 5], а также при синтезе диборидов алюминия и магния [31]. Хотя вопрос о характере взаимодействия реагентов в некоторых из этих систем пока остается открытым.

Установлено, что в исследованном интервале продолжительности предварительной МА системы Nb + Al (от 1 до 10 мин.) продукты ТВ состоят из смеси NbAl_3 , Nb и Nb_2Al . При увеличении продолжительности МА в продуктах ТВ изменяется только соотношение этих фаз. В отличие от

предыдущей системы в составе $3\text{Ti} + \text{Al}$ после 7 – 8 мин предварительной МА в результате осуществления ТВ удастся получать строго монофазный интерметаллид состава Ti_3Al . При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что размер зерна данного продукта не превышает 30 нм [12].

Известно, что получение монофазных интерметаллидов в системе $\text{Ti} - \text{Al}$ с использованием традиционных методов синтеза вызывает существенные затруднения [32]. Обусловлено это некоторыми неблагоприятными характеристиками компонентов системы. В частности, большим различием температур плавления титана и алюминия (1000°C) и невысокими значениями теплоты образования алюминидов титана. Сравнительно легко в данной системе однофазным получается только химическое соединение TiAl_3 .

Одним из направлений создания композиционных высокоэнергетических материалов (ВЭМ) повышенной эффективности является использование в них компонентов с высокой объемной теплотворной способностью. Бор обладает наибольшей массовой и объемной теплотой горения среди практически важных элементов [33].

Основными факторами, сдерживающими внедрение порошка бора в ВЭМ, кроме высокой стоимости, являются высокая температура воспламенения и низкая полнота сгорания. Последнее обусловлено образованием на поверхности частиц бора при горении расплавленного слоя B_2O_3 , который препятствует диффузии кислорода к бору и тормозит процесс его воспламенения. Удаление оксидной пленки происходит при температуре более 2000°C [34]. С целью устранения этого недостатка предлагается использовать соединения бора с алюминием или магнием. Считается, что использование этих соединений позволит устранить ингибирующее действие оксида бора на стадии воспламенения и горения. Наиболее перспективными, в качестве добавок в ВЭМ, рассматриваются дибориды магния и алюминия.

Особый интерес вызывает использование нанодисперсных порошков этих боридов в твердых пиротехнических композициях с целью повышения их эффективности. Обычно диборид магния получают при длительном нагреве смесей бора с магнием при температуре 1000°C и выше. Метод теплового взрыва для синтеза порошков MgB_2 использован в работе [35]. Установлено, что ТВ в смесях порошков исходных реагентов реализуется только после плавления магния. Поэтому для подавления испарения магния ($T_{\text{кип}} = 1090^\circ\text{C}$) эксперименты проводились в герметичном реакторе при повышенном давлении аргона. По данным рентгенофазового анализа продукты ТВ состоят из MgB_2 с примесью Mg и MgO [35]. С использованием данной методики получить AlB_2 не удалось.

Наиболее простым и доступным методом получения монофазного AlB_2 является отжиг стехиометрических смесей алюминия с бором в вакууме или аргоне при температуре 800°C в течение 12 – 15 часов [36]. Но и этот метод не обеспечивает получение диборида алюминия высокого качества. Полноте взаимодействия препятствует всегда присутствующий на частицах алюминия слой оксида [36].

Для получения MgB_2 и AlB_2 нами использовалась методика, основанная на предварительной МА порошковых смесей исходных реагентов и последующей самораспространяющейся реакции в режиме динамического те-

плового взрыва [31].

В результате исследования изменения морфологии активированных образцов обоих составов установлено, что уже при 1 мин МА наблюдается измельчение частиц, как алюминия, так и магния, и начинается образование неплотных агломератов этих металлов с бором. В дальнейшем число таких агломератов увеличивается, повышается их плотность. Размеры основной фракции этих агломератов увеличиваются до $50 \div 100$ мкм. Однако даже после 10 – 12 мин МА примерно половина объема образца состоит из отдельных более мелких частиц.

На рентгенограммах МА образцов наблюдаются только уширенные линии металлической составляющей шихты. Даже после 12 мин МА продукты взаимодействия алюминия с бором, или магния с бором отсутствуют.

На термограмме нагрева исходной смеси $\text{Al} + 2.1\text{B}$ без МА при температуре $640 - 660^\circ\text{C}$ наблюдается протяженный изотермический участок, соответствующий плавлению алюминия. Экзотермическая реакция алюминия с бором, приводящая к слабому тепловыделению, наблюдается только после полного расплавления Al и длительной выдержки при этой температуре. По данным РФА продукты ТВ в этом случае состоят в основном из AlB_2 с примесью Al_2O_3 и непрореагировавшего алюминия. Аналогичные по характеру термограммы получены при нагреве исходной, не активированной смеси $\text{Mg} + 2.1\text{B}$ [31]. Продукты состоят из MgB_2 , MgO и частично не прореагировавшего магния.

Установлено, что уже после 3 ми МА состава $\text{Al} + 2.1\text{B}$ изотермический участок на термограмме при температуре плавления алюминия отсутствует. При этой температуре наблюдается только небольшой перегиб и сразу происходит ТВ.

На рис. 7 приведены зависимости температуры инициирования ТВ и максимальных температур реакции от времени МА состава $\text{Al} + 2.1\text{B}$, полученные в результате обработки термограмм ТВ. Значения T_{ign} снижаются всего на $100 - 110^\circ\text{C}$ при увеличении времени предварительной МА. Но, несмотря на такое небольшое снижение, происходит существенное изменение механизма начальных стадий взаимодействия реагентов. Начиная с 3-х минутной активации, ТВ инициируется уже при температурах ниже температуры плавления алюминия.

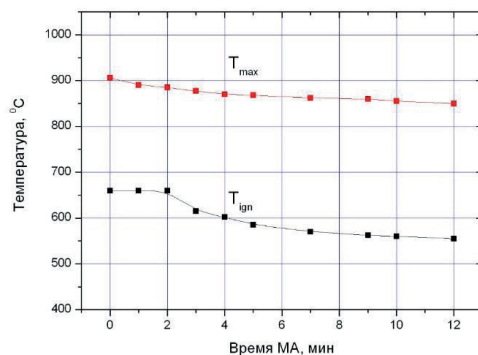


Рис. 7. Зависимости температуры иницирования и максимальной температуры теплового взрыва состава $\text{Al} + 2.1\text{B}$ от времени предварительной МА.

Аналогичные изменения характера термограмм и значений T_{ign} и T_{max} при увеличении времени предварительной МА установлены в экспериментах с образцами состава $\text{Mg} + 2.1\text{B}$ [31]. Продукты реакции состоят только из диборида магния с небольшой примесью MgO . Практически полностью отсутствует испарение магния. Отсюда следует, что даже кратковременная предварительная МА в используемой мельнице позволяет получать диборид магния уже при атмосферном давлении аргона, без использования реактора высокого давления.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов определены режимы предварительной МА исследуемых составов, позволяющие получать методом ТВ монофазные AlB_2 и MgB_2 со следами примесей в виде Al_2O_3 и MgO . Установлено, что минимальные значения ОКР у соединения AlB_2 равны 45–47 нм (после 9–12 мин предварительной МА), и 30–35 нм у MgB_2 (10 мин. МА).

Все полученные на исследованных низкокалорийных МА составах данные свидетельствуют о существенном снижении температур инициирования и максимальных температур ТВ. Этот результат согласуется с литературными данными о снижении температуры инициирования химической реакции в высокоэнтальпийных МА составах [1, 23, 27].

Но температура инициирования ТВ в экзотермических составах зависит и от скорости нагрева образца [1, 22]. В качестве примера на рис. 8 показано, как изменяются значения T_{ign} , максимальные температуры реакции T_{max} и время индукции реакции от скорости нагрева образцов состава $3\text{Ni} + \text{Al}$, активированных в течение 3 мин [12]. В верхней части этого рисунка (а) приведена термограмма, полученная при скорости нагрева образца 10 град/мин. Здесь ТВ нет, а видно только небольшое и плавное повышение температуры до максимального значения, равного $\approx 330^\circ\text{C}$. Ниже (рис. 8 б) приведена термограмма, полученная при скорости нагрева 20 град/мин., и здесь уже реализуется ТВ с резким подъемом температуры. Самая нижняя термограмма (рис. 8 с) получена при скорости нагрева образца 40 град/мин.

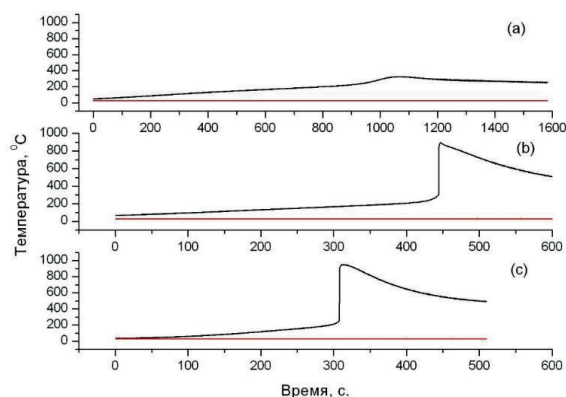


Рис. 8. Термограммы тепловыделения и теплового взрыва в образцах $3\text{Ni} + \text{Al}$ (3 мин МА) при скорости нагрева 10 (а), 20 (б) и 40 град/мин. (в).

В зависимости от скорости нагрева изменяется и фазовый состав продуктов. В результате нагрева образца со скоростью 10 град/мин в продуктах отжига присутствуют Ni, Al и только небольшое количество NiAl_3 . В случае нагрева со скоростью 20 град/мин продукты состоят из Ni_3Al с примесью Ni_2Al_3 . И только в результате нагрева МА образца со скоростью 40 град/мин продукты ТВ состоят из монофазного Ni_3Al .

Таким образом, сама возможность реализации ТВ в МА образцах данного состава, температура инициирования реакции, продолжительность индукционного периода и фазовый состав продуктов зависят не только от продолжительности предварительной активации, но и от скорости нагрева образца. А именно, при увеличении скорости нагрева образца температура начала экзотермической реакции существенно снижается. Это довольно странный результат. Хорошо известно, что в порошковых составах, без предварительной МА, чем выше скорость нагрева, тем выше и температура инициирования ТВ [1]. Кроме того, в дериватографии известно, что при увеличении скорости нагрева обычных порошковых смесей температуры термоэффектов смещаются в область более высоких температур [37]. Смещение температурных пиков зависит от кинетики реакции. На этом основан метод Киссинжера. Но для активированных образцов эти температуры, наоборот, смещаются в область меньших температур, и в несколько раз уменьшается продолжительность индукционного периода (почти в три раза).

Эти данные позволили предположить, что такое необычное поведение обусловлено отжигом неравновесных дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации образцов при МА [3, 12]. Хорошо известно, что неравновесные дефекты в твердом теле существенно повышают его реакционную способность. Но основную часть этих дефектов невозможно сохранить при повышенных температурах, например, при традиционном спекании или медленном нагреве смесевых систем. Дефекты отжигаются до начала заметного массопереноса. Так как отжиг дефектов – это диффузионно-контролируемый процесс, то они успевают отжигаться только при медленном повышении температуры образца. При более высоких скоростях нагрева МА образца они не успевают отжечься полностью, и какая-то часть этих дефектов дает вклад в общее тепловыделение, приводя к возможности реализации ТВ и снижению температуры инициирования реакции в исследуемых образцах. Если это так, то при невысоких скоростях нагрева активированного образца можно попытаться разделить отжиг неравновесных дефектов, то есть нехимическую часть тепловыделения, и тепловыделение за счет химического взаимодействия реагентов, используя более чувствительный метод ДСК.

На рис. 9 была приведена ДСК кривая тепловыделения для исследуемого состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ после 3-х минутной активации исходной смеси. Скорость нагрева образца 10 град/мин. Установлено, что все тепловыделение на данном рисунке имеет нехимическую природу, а обусловлено отжигом дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации при МА.

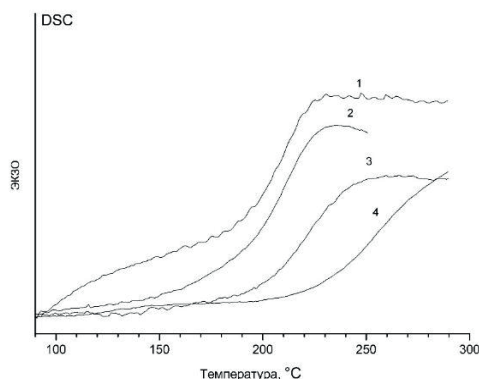


Рис. 9. Тепловыделение в образцах состава 3Ni + Al (3 мин МА) без предварительного отжига (1) и отожженных при температурах 150 (2), 210 (3) и 250°C (4).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что уже при скоростях нагрева образца, равных 20 град/мин, наблюдается эффект «обратной закалки» части неравновесных дефектов и внутренних напряжений, созданных в результате МА. Отжиг этих дефектов, реализующийся при меньших скоростях нагрева, приводит к невозможности осуществления ТВ в МА образцах исследуемой системы.

Качественно об этом же свидетельствуют данные, полученные при исследовании скорости горения активированных образцов состава 3Ni + Al (2.5 мин МА) от начальной температуры [3]. Установлено, что с повышением начальной температуры до $\approx 190^\circ\text{C}$ наблюдается рост скорости горения, а затем происходит ее резкое снижение. В образце, нагретом до температуры выше $310 - 320^\circ\text{C}$, горение не инициируется.

Отсюда следует, что собственно химическое взаимодействие реагентов в активированных образцах при высоких скоростях нагрева начинается и происходит в особых условиях, когда атомы в решетках реагентов находятся в возбужденном подвижном состоянии, обусловленном отжигом большого числа неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Возникновение в данных условиях интенсивных потоков дефектов и обуславливает чрезвычайно большие скорости массопереноса в реагентах, их высокую химическую активность. То есть при ТВ или СВС в МА образцах наблюдается своеобразный «эффект Хедвала». Но здесь дефекты и внутренние напряжения возникают не в результате фазового превращения, а создаются искусственно в результате предварительной активации исходной реакционной смеси. Именно этими процессами отжига дефектов и внутренних напряжений обусловлена возможность реализации твердофазного режима взаимодействия реагентов даже в составах с таким легкоплавким реагентом, как алюминий, и снижение температуры инициирования химической реакции при ТВ в исследованных составах.

Необходимо отметить, что несмотря на аккумуляцию образцом во время МА части подводимой механической энергии, пока найден только один состав ($W + 1.1C$), в котором значения экспериментальных значений T_{max} тепло-

вого взрыва превышают значения адиабатической температур реакции [11].

Полученные данные о снижении температуры инициирования ТВ в МА образцах исследованных систем позволяют сделать некоторые выводы и о температурах, развивающихся в барабанах используемой мельницы АГО-2. Хорошо известно, что в результате МА повышается температура обрабатываемой смеси, так как основная часть подводимой механической энергии освобождается в виде тепла [8, 10, 13]. Для ряда экзотермических смесей известно, что при повышении этой температуры до значений, превышающих температуру инициирования химической реакции, возможна реализация взрывного механизма механохимического синтеза [38]. Но непосредственное определение значений этой температуры пока невозможно. Поэтому вопрос о температурах, развивающихся в барабанах мельницы при МА, является крайне неоднозначным. Особенно это касается значений локальных температур на контактах шара с обрабатываемым материалом. Рассчитанные различными авторами теоретические значения этих температур находятся в интервале от 380°С до 600 – 700°С [10, 13], и даже до 1030°С [39].

Полученные данные о температурах инициирования экзотермической реакции в МА образцах исследованных смесей свидетельствуют, что ни фоновая температура в барабанах мельницы, ни температура в момент удара шаров по обрабатываемому материалу не превышала температуру инициирования ТВ. Так как при МА смесей пластичных компонентов на стенках барабанов мельницы, как правило, образуется футерованный слой, то даже при локальном повышении температуры в момент удара шара выше T_{ign} ТВ инициировалась бы экзотермическая реакция по всему объему образца. То есть в этом случае реализовался бы взрывной механизм механохимической реакции, и мы достали бы из барабанов не активированные исходные реагенты, а продукты реакции. Для составов, при МА которых сплошной футерованный слой не образуется, локальное повышение температуры в момент удара шара выше температуры инициирования химической реакции привело бы к частичному образованию в этих локальных участках продуктов взаимодействия. В этом случае в МА образцах наряду с исходными реагентами присутствовали бы и эти продукты.

Как следует из данных, приведенных на рис. 9, температура инициирования ТВ в составе $3\text{Ni} + \text{Al}$ после 3 мин. предварительной активации равна $175 \div 180^\circ\text{C}$. Отсюда следует, что температура во время МА не превышала этих значений, так как на рентгенограммах и электронограммах МА образцов присутствуют только линии Ni и Al. На самом деле эта температура еще ниже. Это следует из экспериментов [12]. Реакционную смесь после 3 мин. МА разделили на несколько образцов. Часть этих образцов отожгли в вакууме при различных температурах (150, 210 и 250°С). На рентгенограммах отожженных образцов присутствуют только линии никеля и алюминия. После этого сняли кривые тепловыделения на ДСК от исходного МА образца и от отожженных образцов (скорость нагрева 10 град/мин). Полученные результаты приведены на рис. 9. Из этих данных следует, что если бы температура во время МА превышала, например, 150°С, то не удалось бы записать две верхние кривые (1 и 2). Если бы температура при МА превышала 210°С, то удалось бы записать только самую нижнюю кривую (4). Заметное тепло-

выделение в исходном, не отоженном образце, начинается при $T \approx 100^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 9). Отсюда следует, что температура в барабанах мельницы при 3 мин. МА образца данного состава не превышала это значение.

Из данных, приведенных на рис. 4 для состава $\text{Ti} + 4 \text{ мас.}\% \text{ C}$, следует, что даже при увеличении продолжительности МА до 10 мин ни фоновая температура в барабанах мельницы, ни температура в момент удара шара не превышали температуру инициирования ТВ в данном образце (360°C). В противном случае в продуктах МА, наряду с титаном, присутствовал бы и карбид титана.

Таким образом, отсюда следует, что используемая методика определения температур инициирования ТВ в предварительно МА образцах низкокалорийных составов позволяет оценить верхние значения температур, развивающихся в барабанах мельницы.

Термограммы теплового взрыва позволяют получать информацию о таком важном параметре синтеза, как эффективная энергия активации взаимодействия реагентов, и данные о кинетике этого взаимодействия.

Установлено, что предварительная МА экзотермических смесей составов $3\text{Ni} + \text{Al}$ и $3\text{Ti} + \text{Al}$ приводит к снижению значений эффективной энергии активации химической реакции в десятки раз, до аномально низких значений, равных 10 – 15 кДж/моль [5-7].

Из имеющихся данных также следует, что меняется и кинетика взаимодействия реагентов. А именно, заведомо гетерогенное взаимодействие реагентов в традиционных порошковых смесях с участием жидкой фазы, с помощью предварительной механической активации удастся перевести в твердофазное взаимодействие, которое описывается уже законами гомогенной кинетики по реакции первого порядка [40].

С чем связаны аномально низкие значения энергии активации при твердофазном взаимодействии реагентов в исследованных составах, пока не очень непонятно. Хорошо известно, что наиболее типичные значения энергии активации даже для газофазных реакций между валентнонасыщенными молекулами (или атомами) – это десятки и сотни кДж/моль. Из физической химии известно, что небольшие значения энергии активации (12-15 кДж/моль) характерны для реакций в растворах электролитов. Это объясняется тем, что разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу и не требуют затрат энергии на преодоление сил отталкивания взаимодействующих частиц. Такие же невысокие значения энергии активации характерны и для некоторых реакций свободных атомов с молекулами. Например, атомов брома с H_2 ($E = 5 \text{ кДж/моль}$). Поэтому вопрос о снижении до аномально низких значений эффективной энергии активации при твердофазном взаимодействии в исследуемых системах после предварительной МА требует более подробного изучения. В частности, в настоящее время проводятся исследования изменения микроструктуры активированных образцов с помощью оригинальной электронно-микроскопической методики исследования высокодефектных структурных состояний методами темнопольного анализа разориентировок, ранее разработанной А.Н. Тюменцевым с сотрудниками [41-44].

Принципиально новым в полученных к настоящему времени результатах является тот факт, что характерной особенностью наноструктур, образую-

щихся в результате интенсивной пластической деформации при МА, является их способность к формированию состояний с упругой кривизной кристаллической решетки в сотни градусов на микрон, и очень высокими локальными градиентами внутренних напряжений. Несомненно, что обнаруженное формирование таких наноструктур является новым и эффективным способом значительного увеличения запасенной энергии деформации и играет важную роль в явлениях аномального массопереноса и изменении кинетики взаимодействия реагентов в механически активированных составах.

Обнаруженный эффект снижения температуры инициирования химической реакции в активированных составах важен с практической точки зрения, так как он позволяет существенно снизить энергозатраты при получении конечных продуктов методом теплового взрыва.

Кроме того, этот эффект позволяет использовать новый подход для получения объемных материалов из продуктов экзотермических реакций с использованием одного из методов спекания электрическим током, а именно SPS прессования (Spark Plasma Sintering). Заключается этот подход в том, что для получения объемных, прессованных образцов какого-нибудь соединения, например интерметаллида Ni_3Al , используется не готовый интерметаллид, а механически активированная смесь исходных реагентов. В этом случае образование продукта реакции и его компактирование происходят в процессе SPS спекания. В результате использования этого подхода удалось получить образцы из Ni_3Al с плотностью 97 – 98% и с субмикронным размером зерна [45].

Этот же подход совмещения экзотермической реакции с SPS прессованием начали использовать и для получения объемных образцов карбида вольфрама с кобальтовой связкой, то есть сплавов типа ВК. Традиционно эти сплавы получают в несколько этапов. Сначала получают карбид вольфрама. Затем к карбиду добавляют заданное количество кобальта, пластификатор и проводят горячее прессование в вакууме при температуре 1770 – 1800 К в течение нескольких часов [46].

В случае использования SPS прессования вначале в течение 10 – 15 мин активируются смеси вольфрама с сажей и кобальтом с заданным соотношением компонентов. Эти продукты МА подвергаются SPS прессованию импульсным током в течение всего 5 мин при температуре 1200-1400 °С и при гораздо меньшем давлении, равном 40 МПа. В результате получают прессованные образцы сплава типа ВК с микронным размером зерна карбида вольфрама. Эти работы начаты недавно и проводятся совместно с сотрудниками Института гидродинамики СО РАН и кафедры материаловедения НГТУ в рамках недавно созданной совместной лаборатории.

Особое внимание в последние годы уделяется проблемам создания композиционных материалов с металлическими или интерметаллическими матрицами, упрочненными наноразмерными частицами керамической фазы. В работе [20] на примере системы Cu-TiB_2 предложен новый метод получения композитов, содержащих наноразмерные частицы упрочняющей фазы. Данный метод заключается в кратковременной предварительной МА смеси порошков Cu , Ti и B , последующем СВС и дополнительной МА продуктов СВС.

Дополнительная МА продуктов СВС помимо диспергирования частиц

TiB₂ до нанометровых размеров создает возможность достижения за счет интенсивной пластической деформации принципиально нового уровня свойств материала матрицы, характеризующегося очень малым размером зерен, высокими внутренними напряжениями и высокой концентрацией неравновесных дефектов. Кроме того, дополнительная активация может использоваться для получения составов с повышенным содержанием матрицы, получение которых невозможно непосредственным СВС в матрице, а также для введения функциональных добавок в конечный продукт. В частности, именно этим методом проводилось обогащение исходного СВС продукта, содержащего 60 мас. % меди, до содержания меди 90 - 95 %.

Очевидно, что кроме диборида титана упрочняющей фазой могут быть и другие бориды, карбиды и силициды с достаточно высокими значениями энтальпии образования, необходимыми для осуществления в системе процесса СВС, например, карбид титана, силициды молибдена, ниобия и некоторые другие соединения. Разработанная технология может быть использована для получения нанокомпозитов как с металлическими (Си, Ni, Al и т.п. и их сплавы), так и с интерметаллическими (NiTi, NiAl, Ni₃Al, TiAl и др.) матрицами. Составы с интерметаллидами представляют особый интерес, так как их компоненты (например, Ni с Al, или Ti с Ni) могут сами взаимодействовать при определенных условиях в режиме СВС. В результате проведенных экспериментов установлено, что более целесообразно использовать в качестве матрицы не готовые интерметаллиды, а смеси исходных компонентов. После предварительной активации реакционной смеси интерметаллиды матрицы и частицы упрочняющей фазы образуются в одном СВС-процессе [20].

Описанный способ позволяет получать только порошковые нанокомпозиты. Однако наибольший интерес представляет получение объемных материалов из этих нанокомпозитных порошков с максимально возможным сохранением наноразмерного состояния упрочняющей фазы. При использовании неравновесных методов компактирования и спекания удастся свести к минимуму процессы роста частиц упрочняющей фазы. Наиболее перспективными представляются результаты, полученные при SPS-спекании [20, 47] и при компактировании взрывом [47, 48].

Установлено, что в неравновесных условиях, реализующихся при SPS-спекании в композите TiB₂ + 43 % Си (по объему), из наночастиц образуется сплошной каркас, состоящий из зерен диборида титана размером ≈100 нм, строение которого хорошо выявляется при удалении меди электрохимическим травлением.

С помощью компактирования взрывом нанокомпозитных порошков состава Си + 10 мас.% TiB₂ получены электроды, испытания которых на модельном коаксиальном ускорителе при нагрузках в 180 кА и длительности каждого разряда в 50 мкс показали значительное увеличение ресурса по сравнению со стандартными медными или медно-вольфрамовыми электродами [20, 47, 48].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (№ 16-29-01029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.
2. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Барина А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т.39, №1. с.51-59.
3. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Барина А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т.39, №1. с.60-68.
4. Корчагин М.А., Ляхов Н.З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Химическая физика. 2008, т. 27, № 1, с. 73-78.
5. Filimonov Valeriy Yu., Korchagin Michail A., Ditenberg Ivan A., Tyumentsev Alexander N., Lyakhov Nicolay Z. High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technology, 335 (2013), p. 606-613.
6. Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Lyakhov N.Z. “Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode” // Intermetallics, 2011, Vol. 19, p. 833-840.
7. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Тепловой взрыв в механически активированной смеси $3Ni + Al$ // Физика горения и взрыва, 2010, т. 46, № 1, с. 48-53.
8. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск. Изд-во Наука, 1986. – 305 с.
9. А.с. №975068 (СССР). Авакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И. Планетарная мельница. Бюллетень изобретений, 1982. №43.
10. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.
11. Корчагин М.А., Булина Н. В. Сверхадиабатический режим теплового взрыва в механически активированной смеси вольфрама с сажей. // Физика горения и взрыва, 2016, т. 52, № 2, с. 112-121.
12. Корчагин М.А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах. // Физика горения и взрыва, 2015, т. 51, № 5, с. 77-86.
13. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001, Vol. 46, p. 1-184.
14. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 398 с.
15. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1965.
16. Итин В.И., Найборошенко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
17. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993.
18. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Строиздат, 1971.
19. М.А. Корчагин, Е.Г. Авакумов, Г.Г. Лепезин, О.Б. Винокурова. Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях $SiO_2 - Al$. // Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, № 6, с. 21-27.

20. Корчагин М.А., Дудина Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокм-позитов. // Физика горения и взрыва, 2007, т. 43, № 2, С. 58-71.
21. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007. – 567 с.
22. Барзыкин В.В. Тепловой взрыв в технологии материалов // Техника машиностроения. 2003, № 1, с. 44-52.
23. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд-во МИСиС, 2011. – 377 с.
24. Charlot F., Gaffet E., Zeghami B., et al. Mechanically activated synthesis studied by x-ray diffraction in the Fe – Al system // Mater. Sci. Eng. 1999. A 262. p. 279-288.
25. Gauthier V., Josse C., Bernard F. et al. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process // Mater. Sci. Eng. 1999. A 265. p. 117-128.
26. Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Нестерова Е.Ю. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден – кремний // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1996, № 1, с. 71-74.
27. Левашов Е. А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана// Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2000, № 6, с. 61-67.
28. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
29. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка, ИСМАН. 2000, 224 с.
30. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Изд-во Металлургия, 1968, 300 с.
31. Mikhail A. Korchagin, Vladimir E. Zarko, Sergey M. Fomenko, Amanbol Alipbaev, Roza Abdulkarimova. Production of MgB₂ and AlB₂ by a thermal explosion of mechanoactivated mixes of Mg, Al and B. // Proceedings of the 56th Israel Annual Conference on Aerospace Sciences (IACAS), Tel Aviv & Hifa, Israel, March 9-10, 2016, ThL 1 T 4.3 (pp. 1-9).
32. Рябцев А.Д., Троянский А.А. Исследование возможности получения титан - алюминиевого сплава методом электрошлакового переплава в инертной атмосфере под «активными» кальцийсодержащими флюсами // Проблемы спец. электрометаллургии. - 2000. - №1. - С.3-5.
33. Combustion of boron-based solid propellants and solid-fuels / К.К. Kuo, R. Pein (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 1993.
34. Гусейнов Ш.Л. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2015, - 256 с.
35. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, № 6, с. 34-39.
36. Кислый П.С., Неронов В.А., Прихна Т.А., Бевза Ю.И. Бориды алюминия. – Киев: Наукова думка, 1990. – 192 с.
37. Пилюан Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964, 231 с.
38. Попович А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений. Владивосток. Изд-во ДВГТУ, 2003. – 201 с.
39. Уракаев Ф.Х. Теоретическая оценка импульсов давления и температуры на контактах трущихся частиц в диспергирующих аппаратах. // Известия СО РАН, сер. хим. наук, 1978, № 7, вып. 3, с. 5-10.
40. Филимонов В.Ю., Корчагин М.А., Смирнов Е.В. Новый метод определения

энергии активации и параметров кинетической функции при высокотемпературном синтезе конденсированных систем в режиме теплового взрыва. // ДАН, 2010, т. 431, № 6, с. 1-4.

41. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. Исследование влияния интенсивного механического воздействия на параметры микроструктуры механокомпозигов состава $3\text{Ti} + \text{Al}$. // Физика металлов и металловедение. 2011, т. 111, № 2, с. 195-202.

42. И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.И. Денисов, М.А. Корчагин. Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в механокомпозитах и порошках ниобия и алюминия в процессе интенсивного деформационного воздействия в планетарных шаровых мельницах. // Физическая мезомеханика, 2011, т. 14, № 6, с. 53-62.

43. И.А. Дитенберг, К.И. Денисов, А.Н. Тюменцев, М.А. Корчагин, А.В. Корзников. Особенности микроструктуры и закономерности упрочнения меди при механической активации и кручении в наковальнях Бриджмена. // Физическая мезомеханика, 2013, т. 16, № 6, с. 81-87.

44. И.А. Дитенберг, К.И. Денисов, Ю.П. Пинжин, М.А. Корчагин, А.Н. Тюменцев, И.А. Швец. Влияние продолжительности механической активации на параметры микроструктуры и уровень микротвердости порошка тантала. // Физическая мезомеханика, 2013, т. 16, № 2, с. 41-46.

45. L.I. Shevtsova, M.A. Korchagin, A. Thommes, V.I. Mali, A.G. Anisimov, S.Yu. Nagavkin. Spark plasma sintering of mechanically activated Ni and Al powders. // Advanced Materials Research, 2014, Vol. 1040, pp. 772-777.

46. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбида вольфрама. // Успехи химии. 2006, т. 75, № 7, с. 687-708.

47. Дудина Д.В. Синтез диборида титана в медной матрице и разработка композиционных материалов на основе системы $\text{TiB}_2\text{-Cu}$. Дис. ...канд. хим. наук. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2004.

48. Дудина Д.В., Ломовский О.И., Корчагин М.А., Мали В.И. Реакции в металлической матрице: синтез и свойства нанокompозитов $\text{TiB}_2\text{-Cu}$. // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 319-325.

ГЛАВА 20

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ И УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ – СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ СВС-КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков, З.А. Мансуров

*Институт проблем горения,
050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, Казахстан
zmansurov@kaznu.kz*

DOI: 10.31857/S9785907036383000020

ВВЕДЕНИЕ

При синтезе керамических и металлокерамических систем в режиме технологического горения (СВ-синтез) фазовый состав продуктов реакции, структура и свойства получаемого материала во многом определяются термокинетическими характеристиками процесса горения. Параметры горения, в свою очередь, зависят не только от состава шихты, но и от дисперсности реагентов, плотности и однородности заготовок синтезируемых образцов [1]. Эффективным способом воздействия на формирование микроструктуры и состава конечных продуктов является использование “активных” компонентов шихтовой смеси [2], которые ускоряют процесс синтеза и позволяют регулировать фазообразование, а также получать нанокомпозитные системы.

Использование предварительно активированного сырья для получения керамических систем различного назначения, в том числе СВ-синтезом, в последние годы было одной из эффективно развивающихся областей материаловедения [3-5]. Механическое воздействие на развитие химических реакций позволяет расширить возможности технологического горения. Кроме того, механическое воздействие позволяет получить новую информацию о ряде явлений, которые наблюдаются при твердофазном горении, таких как автоволновые процессы, условия нарушения стационарности горения и закономерности развития теплового взрыва. Высказываются предположения о ведущей роли деформации в механизме этих явлений [6], поскольку деформация и структурные превращения термодинамически взаимосвязаны. Следовательно, внешними механическими воздействиями, обеспечивающими внутреннюю неустойчивость системы как до, так и во время химического взаимодействия, можно повлиять на кинетику и направление процесса. Структурные дефекты, возникающие при механическом воздействии, облегчают протекание химических реакций, изменяют ее скорость и в конечном итоге формируют состав и структуру продуктов горения. Все

это имеет большое значение для СВС-технологии и создания новых видов материалов.

Механическая обработка материала в мельницах динамического действия приводит к накоплению разнообразных дефектов (вакансии, дислокации, электронно-дефектные центры, разорванные связи на поверхности частиц) и напряжений различного уровня, возникающие в измельчаемых частицах, что кардинальным образом изменяет реакционную способность вещества [7, 8]. Кроме механических изменений в обрабатываемом материале происходит изменение электрического состояния системы: эмиссия электронов в момент разрушения, появление электрического заряда на поверхности деформированной частицы [7, 9]. Не менее важным фактором при обработке вещества в мельнице является то, что воздействие на вещество носит импульсный (циклический) характер. В результате периодического воздействия шаров изменения в структуре обрабатываемого материала происходят порциями, включая накопление дефектов, разрушение частиц, аннигиляцию дефектов и перераспределение их между объемом и поверхностью частицы. Следствием этих периодических изменений в структуре должна быть и периодичность в изменении электрических зарядов на поверхности частицы.

При использовании в процессах горения предварительно активированных систем стоит задача сохранить запасенную энергию материала достаточно продолжительное время, поскольку хорошо известно, что активированные системы подвержены старению, т. е. постепенной релаксации запасенной в них энергии. Реальный путь к решению этой проблемы – модифицирование поверхности частицы соединениями, обеспечивающими стабилизацию энергетического состояния материала, т.е. создание оболочки-капсулы. Созданию такой оболочки может способствовать возникающий электрический заряд при измельчении частиц неорганического вещества при одновременной обработке его в мельнице с органическими соединениями, что ускоряет полимеризацию последних [10, 11]. В результате возможно образование композиционных систем, включающих полимер и неорганическую дисперсную составляющую. Формирование полимера в процессе механического воздействия также является процессом циклическим, поскольку наряду с полимеризацией происходит и разрыв участков цепи сформировавшегося полимера как следствие колебательно-возбужденного состояния, вызванного механическим воздействием мельющих тел.

Другой эффективный способ воздействия на структуру и состояние различных материалов (жидких, аморфных, кристаллических) – это ультразвуковая обработка (УЗО) при воздействии ультразвуком различных диапазонов частоты, мощности и времени в зависимости от материала и среды обработки [12]. При использовании ультразвука проводят диспергирование металлических, оксидных, полимерных и других систем, вплоть до получения наноматериалов. Главные механизмы ультразвукового диспергирования порошковых материалов в водной среде – кавитация и потоки, возникающие в рабочей жидкости при схлопывании кавитационных полостей [13]. В ударной волне, распространяющейся от места схлопывания, максимальная амплитуда давления может достигать нескольких тысяч килограмм на ква-

дратный сантиметр. Следующая за ударной волна с отрицательным давлением оказывает растягивающее воздействие, которое и приводит к разрушению частиц. Эрозия поверхности и разрушение частиц под воздействием ультразвука приводят к повышению химической активности их поверхности и ускорению процессов взаимодействия частиц обрабатываемого материала со средой обработки. Таким образом, и при УЗО происходит механохимическое воздействие на обрабатываемый материал. В обоих случаях имеет место изменение структуры, прежде всего, поверхностных слоев, состояния и, следовательно, химической активности материала, что затем реализуется в различных процессах синтеза новых материалов конкретного назначения.

В работе представлены результаты исследования структурных изменений ряда природных материалов (кварц, кальцит, волластонит) при МХО и УЗО, и их последующего использования при СВ-синтезе композиционных систем.

Механохимический синтез дисперсных наноструктурированных систем на основе кварца, кальцита и волластонита

Проводившиеся ранее исследования по механохимической обработке, активации и модифицированию кварца показали [14 - 16], что при получении композиционного порошкового материала, состоящего из частиц кварца, закапсулированных в металлоорганические оболочки, состав и структура модифицированной поверхности во многом определяются качеством материала-основы, т.е. его степенью кристалличности и наличием примесей в кварците. Они также определяются выбором модификатора и режимами МХО. В настоящей работе для модифицирования был взят кварцевый песок Кускудукского месторождения с содержанием кварца – 81,3% и 18,7% микроклина $K(Si_3Al)O_8$. Механохимическую обработку (МХО) кварцевого материала проводили в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ). Углерод- и азотсодержащими модифицирующими добавками служили 10% водный раствор аммиака (NH_4OH), поливиниловый спирт (C_2H_3OH)_n, янтарная кислота ($C_4H_4O_6$), мочевины $CO(NH_2)_2$ и водосодержащая кремневая кислота $H_2SiO_3 \cdot n(H_2O)$.

МХО кварцевого материала показала высокую способность его к измельчению. После 10 минут обработки уже 96% порошка составляли частицы размером до 12 мкм. После измельчения в присутствии модификаторов дисперсность порошка существенно снизилась, появились более крупные частицы, количество и размер которых зависели от временно-силовых условий обработки и вида модификатора.

Изменение структуры и состояния поверхностного слоя частицы в процессе механического воздействия наглядно демонстрируют электронно-микроскопические снимки. Уже при ручном истирании происходит разрушение поверхностного слоя частиц (рис. 1а). При интенсивном измельчении кварцевых частиц в мельнице разрушение поверхностного слоя более глубокое и структура его становится рыхлой (рис. 1б). Обработка кварцевых частиц в присутствии поливинилового спирта приводит к формированию на поверхности частицы достаточно плотной полимерной пленки (рис. 1в).

При модифицировании мочевиной на поверхности частицы образуется рыхлый полимерный слой (рис. 1г).

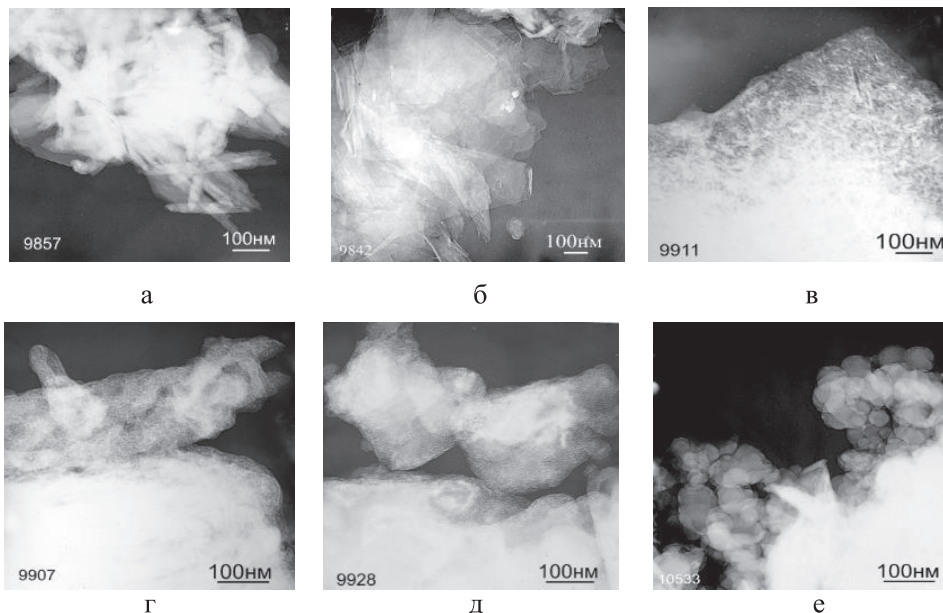


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки кварца после ручного истирания (а) и после МХО в течение 20 минут без (б) и в присутствии модификаторов: в - $(C_2H_5OH)_n$; г - $(NH_2)_2CO$; д - NH_4OH ; е - $(C_4H_4O_6)$.

Полимеризация поверхности частиц кварца происходит и при МХО с водным раствором аммиака (рис. 1д), при этом фиксируется наличие частиц различной степени дисперсности. Была отмечена еще одна особенность частиц, модифицированных азотсодержащими соединениями: их высокая чувствительность к воздействию электронного пучка. Морфологической особенностью частиц кварца, полученных при МХО в присутствии янтарной кислоты, является формирование в поверхностном слое наноструктурированных образований (рис. 1е), которые также характеризуются высокой чувствительностью к электронному пучку. Модифицированная частица является композиционным образованием: кристаллическая основа-кварц с различным уровнем дефектности, и структурно видоизмененный поверхностный слой частицы с полимерными пленками различной конфигурации.

Вторым базовым компонентом был карбонат кальция (или кальцит) с содержанием $CaCO_3$ - 95,7 % и кварца - 4,3 %. Частицы кальцита, модифицированные янтарной кислотой, отличаются от кварца более плотным поверхностным слоем и высокой поликристаллическостью частиц (рис. 2а). При модифицировании водным раствором аммиака (нашатырный спирт) поверхностный слой частиц становится наоборот более рыхлым с высоким уровнем структурированности (рис. 2б) и, согласно микродифракционной

картине, кроме поликристаллических частиц наблюдаются монокристаллические образования кубической модификации.

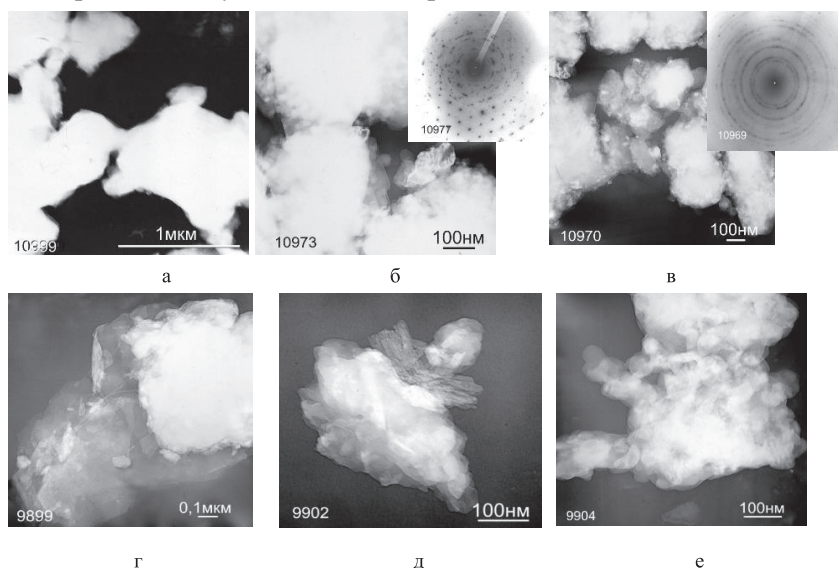


Рис. 2. Микроструктура и микродифракция частиц диспергированного кальцита в присутствии янтарной кислоты (а), нашатырного спирта (б), смеси янтарной кислоты с нашатырным спиртом (в), с поливиниловым спиртом (г) и мочевиной (д,е) в течение 20 (а-д) и 30 минут (е).

Электронно-микроскопические снимки кальцита после МХО в смеси янтарной кислоты и нашатырного спирта отражают сложность структурных взаимодействий как между этими модификаторами, так и их продуктами (вода, аммиачная группа и янтарный ангидрид) с частицами минерала. При достаточно продолжительной обработке минерала наблюдается образование большого количества мелких монокристаллических образований (рис. 2в). Кроме того, масштаб структурированности модифицированных поверхностных слоев частицы повышается.

При измельчении кальцита с поливиниловым спиртом и мочевиной происходит образование полимерных пленок различной толщины, обволакивающих частицы, и образование конгломератов из таких частиц. Чем продолжительнее обработка, тем более сложные формируются композиции с высокой дисперсностью составляющих их частей (рис. 2е).

Таким образом, результаты электронно-микроскопических исследований показали, что при МХО кварца и кальцита происходит не только измельчение частиц, но и трансформация внутренней структуры и поверхностного слоя частиц. Модифицирующие азот- и углеродсодержащие добавки разрушают в процессе МХО и активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц. В результате такого взаимодействия происходит формирование пленочных или рыхлых образований на поверхности частиц и получается порошковый материал из частиц мультислойной композиции.

Третий из исследованных в работе минералов был волластонит. Он представляет собой метасиликат кальция $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ с химическим составом: CaO – 48,3%; SiO_2 – 51,7% и относится к семейству пироксеноидов подкласса цепочечных силикатов. Кристаллы волластонита имеют игольчатую форму, и частицы сохраняют эту структуру при последующем помоле, поэтому он является эффективным армирующим материалом, обеспечивающим повышенную прочность композиционным системам [17, 18]. При использовании волластонита в качестве наполнителя в композитах для высокой прочности “сшивания” неорганического наполнителя и основы (матрицы) требуется сформировать на поверхности частиц структурные элементы наномасштабного уровня, обеспечивающие их прочный контакт с материалом матрицы.

В настоящей работе представлены материалы по модифицированию при механохимической обработке (МХО) волластонита марки FW100. Это белый порошок, состоящий из волластонита 1А с триклинной сингонией, и примесей кварца в количестве ~5%. Частицы имеют игольчатую форму с отношением длины к диаметру $l:d = 3:1 \div 20:1$. Механохимическая обработка (МХО) проводилась в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ) в присутствии водной кремневой кислоты $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, а также с азот- и углеродсодержащими органическими соединениями: мочевиной $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 10%-м водным раствором аммиака (NH_4OH) , поливиниловым спиртом $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ и янтарной кислотой $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

В результате МХО происходит модифицирование волластонита и формирование сложных композиций с полимерной пленкой на поверхности неорганических частиц, что следует из результатов электронно-микроскопического анализа (рис. 3).

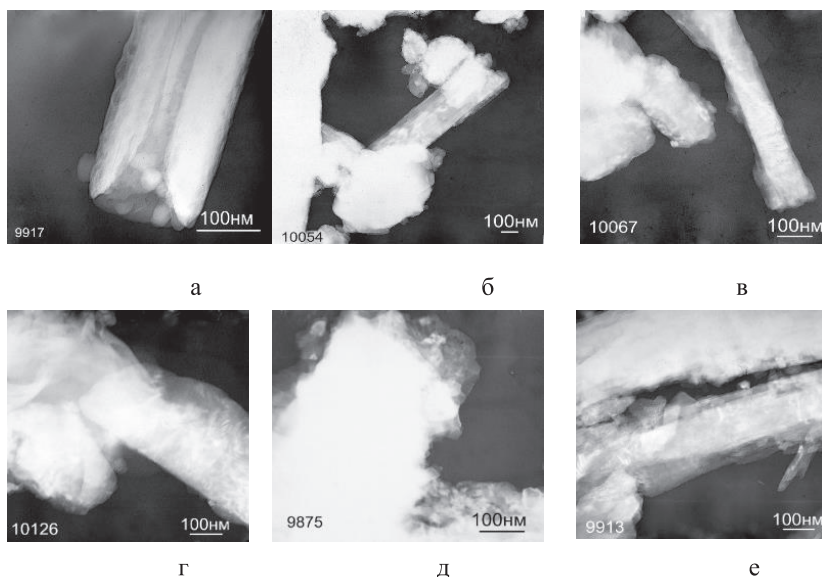


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов волластонита в исходном состоянии (а) и после МХО (б), в присутствии водного раствора аммиака (в), поливинилового спирта (г), мочевины (д) и янтарной кислоты (е) в течение 30 (в, г) мин.

При МХО волластонита без модификаторов происходит измельчение и раскол частиц с сохранением их игольчатой формы. Примеси диоксида кремния диспергируются до аморфного состояния и обволакивают частицы волластонита (рис. 3б). При МХО волластонитового порошка в присутствии аммиака разрушение частиц усиливается, увеличивается количество мелких частиц, закапсулированных в структурированную оболочку (рис. 3 в). При МХО волластонитового порошка в присутствии поливинилового спирта на поверхности удлинённых частиц формируется полимерная пленка, т.е. происходит капсуляция неорганических оксидных частиц в элементорганическую пленку (рис. 3г). При обработке волластонита в присутствии мочевины и янтарной кислоты процесс модифицирования частиц проявляется наиболее ярко в трансформации структуры поверхностного слоя частиц (рис. 3д, е).

При МХО происходит не только разрушение и модифицирование поверхности частиц, но и накопление, и перераспределение дефектов в объеме частицы. Изменение дефектности частиц можно оценить по размеру кристаллитов. С увеличением времени обработки идет накопление дефектов и уменьшение размера кристаллитов в частицах волластонита. Рентгеноструктурный анализ образцов волластонитового порошка показал, что если в исходном состоянии размер кристаллитов составляет 1087 Å, то после МХО он уменьшается до 775 Å. Однако в присутствии угле- и азотсодержащих модификаторов в процессе МХО наблюдается значительное увеличение размера кристаллитов, особенно за первые 10 мин. При более продолжительной обработке возможно их уменьшение. Наибольший размер кристаллитов имеют частицы, модифицированные аммиаком (табл. 1).

Таблица 1. Изменение размера кристаллитов частиц порошка волластонита в результате МХО с различными модификаторами.

Модификатор	Размер кристаллитов, L, Å		
	Время МХО ($t_{\text{мхо}}$), мин.		
	10	20	30
	905	840	775
CNH ₄ OH	2350	2420	2390
(C ₂ H ₃ OH) _n	1980	1550	1160
(NH ₂) ₂ CO	1500	1710	1890
(C ₄ H ₄ O ₆)	1110	973	895
H ₂ SiO ₃ ·n(H ₂ O)	910	754	740

При обработке с мочевиной увеличение времени МХО приводит к росту размера кристаллитов, но в меньшей степени, чем в аммиаке, а при использовании поливинилового спирта наблюдается обратная зависимость, причем резко выраженная. Рост кристаллитов связан со стоком дефектов на поверхность, где начинают протекать химические процессы взаимодействия поверхностных слоев с добавками-модификаторами, вызывающие диффузию дислокаций и вакансий в зону реакции. С увеличением времени МХО интенсивность накопления дефектов преобладает над их реализацией

в преобразовании поверхности, поскольку наращивание новых полимерных слоев происходит на уже модифицированном поверхностном слое. Из всех рассмотренных модификаторов исключение составляет кремневая кислота. В ее присутствии происходит уменьшение размера кристаллитов при МХО волластонита, что отражает другой характер взаимодействия модификатора и диспергируемого порошка.

Таким образом, при МХО волластонит показал себя достаточно активным материалом в изменении дисперсности и преобразовании внутренней (объемной) структуры и морфологии поверхностного слоя частиц. Результаты проведенных исследований [19] свидетельствуют, что подбором модификаторов и режимов механической обработки могут быть получены порошковые системы различной дисперсности и дефектности с измененной структурой и составом поверхностного слоя частиц. В совокупности эти структурные перестройки изменяют энергетическое состояние и реакционную способность материала.

Влияние механохимической обработки и модифицирования кварца, кальцита и волластонита на технологическое горение систем

В настоящем разделе показано, как при использовании в процессе МХО в качестве модифицирующих добавок неорганических и органических соединений, содержащих связанную воду, а также углерод и аммиачную группу, можно воздействовать на термокинетические характеристики процесса технологического горения (самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС), обеспечивая полноту протекания реакции между основными компонентами реакционной смеси. СВ-синтез проводился печным методом в режиме самовозгорания образца (при стехиометрическом соотношении компонентов шихты), помещенного в предварительно нагретую печь. Температура подогрева печи составляла 900°C. Температура горения измерялась пирометрическим термометром IrconUltrimaxPlus UX10P.

Термограммы горения, полученные пирометром, показали, что после МХО кварца изменяются максимальная температура горения, индукционный период зажигания, уровень и скорость изменения температуры на стадии постпроцессов, когда фактически и формируется фазовый состав синтезируемого материала (рис. 4). Как индукционный период самовоспламенения системы, так и максимальная температура горения зависят от времени МХО кварца нелинейно. С увеличением времени обработки до 20 мин. отмечается повышение температуры горения. После более продолжительной МХО кварца температура горения системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\%\text{Al}$) несколько снижается.

Обработка кварца в мельнице в присутствии этилового спирта приводит к большей степени дисперсности частиц (рис. 5) и более ярко выраженной временной зависимости максимальной температуры горения. Получено, что МХО в течение 15 - 20 мин. обеспечивает повышение температуры горения до 1550-1600 °C, это соответствует максимальному измельчению частиц. При более продолжительной обработке наблюдается агломерация частиц и, как следствие, снижение температуры горения.

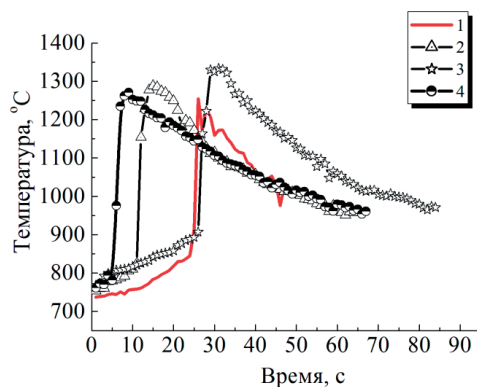


Рис. 4. Термограммы горения для системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\%\text{Al}$) с не активированным кварцем (1) и после МХО в течение 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мин.

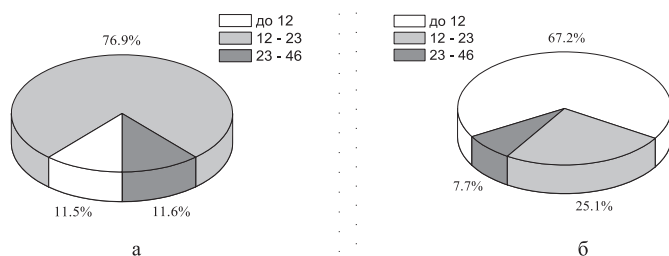


Рис. 5. Распределение частиц по размерам после измельчения кварца (а) и МХО кварца с этанолом (б).

Таким образом, эксперименты с кварцем, измельченным в присутствии одноатомного спирта, уже показали значительное изменение температуры горения в зависимости от времени МХО, что является отражением изменения реакционной способности материала в зависимости от условий его обработки. Согласно полученным данным оптимальное время обработки 15-20 мин. Последующие эксперименты с различными модифицирующими добавками проводились в основном при указанном времени обработки.

Использование при МХО кварца более сложных модифицирующих добавок, как показали термограммы горения системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al}$), оказывает существенное влияние на все термокинетические параметры горения образцов (рис. 6). Присутствие азотсодержащих соединений оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горения (рис. 6а). Наиболее сильный эффект при использовании азотсодержащих добавок показало присутствие в образце водного раствора аммиака. При использовании в качестве модифицирующих добавок кислот и спиртов было получено, что кинетика процесса также существенно повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет и повышается температура горения (рис. 6б). Наибольший эффект получен в присутствии водной кремневой кислоты и поливинилового спирта, т.е. соединений, содержащих в большом количе-

стве связанную воду, которая при нагреве (выше 200 – 400°C) отделяется. Если при нагревании янтарной кислоты отделяется одна молекула воды, и образуется ангидрид янтарной кислоты (в виде пятичленного кольца), то при нагреве поливинилового спирта и водной кремневой кислоты отделяется n молекул воды. Соответственно, идет ускорение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

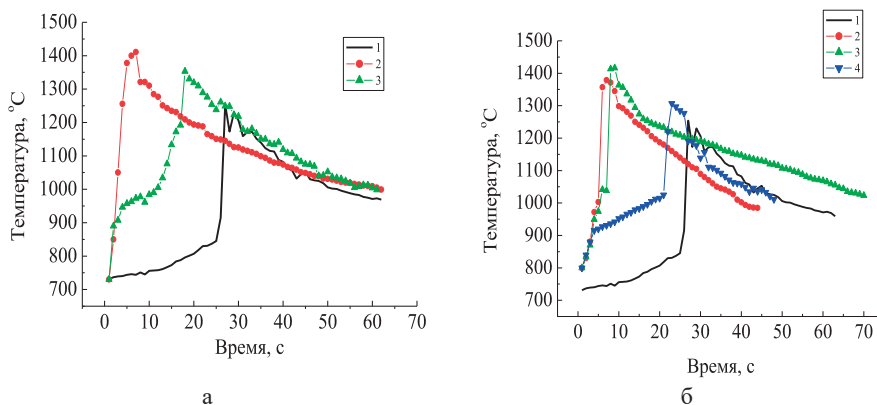


Рис. 6. Термограммы горения системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) с кварцем в исходном состоянии (1) и после МХО в присутствии 5%: а) - NH_4OH (2) и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (3); б) - $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (2), $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ (3) и $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (4).

Таким образом, механохимической активацией и модифицированием поверхностных слоев диспергируемой частицы кварца можно целенаправленно воздействовать на развитие процесса горения и его термодинамические характеристики, что в конечном итоге должно реализоваться в фазовом составе синтезируемого материала. Из табл. 2 наглядно следует, что предварительная активация кварца способствует более значительному использованию реагентов в процессе синтеза, увеличению в продуктах реакции количества корунда, кремния и образованию муллита.

Таблица 2. Фазовый состав СВС-образцов на основе кварца, активированного и модифицированного при МХО в течение 20 минут.

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	48,4	59,0	67,1	67,4	64,0	56,9	58,2
Si	12,9	21,9	15,2	20,0	20,7	18,9	14,3
Al	12,2	4,2	3,5	2,5	2,6	2,1	2,0
SiO_2	24,7	2,6	0,7	1,2	0,9	2,8	4,1
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Муллит		7,9	7,1	7,1	4,8	7,8	9,0
FeAl_3Si_2	1,8	3,4	3,7		5,4	2,5	4,3
AlN						7,5	5,8
FeSi_2		1,0	2,7	1,8	1,6	1,5	2,3
1- $(\text{SiO}_2 + \text{Al})$; 2- $[(\text{SiO}_2)_{\text{МХО}} + \text{Al}]$; 3- $[(\text{SiO}_2 + 5\% \text{ H}_2\text{SiO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}))_{\text{МХО}} + \text{Al}]$; 4- $[(\text{SiO}_2 + 5\% \text{ H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{\text{МХО}} + \text{Al}]$; 5- $[(\text{SiO}_2 + 5\% (\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)_{\text{МХО}} + \text{Al}]$; 6- $[(\text{SiO}_2 + 5\% \text{ NH}_4\text{OH})_{\text{МХО}} + \text{Al}]$; 7- $[(\text{SiO}_2 + 5\% (\text{NH}_2)_2\text{CO})_{\text{МХО}} + \text{Al}]$							

Модифицирование кварца в еще большей степени интенсифицирует этот процесс. При использовании в качестве модификатора азотсодержащих соединений в продуктах синтеза образуется нитрид алюминия. Формирование соединений FeSi_2 и FeAl_3Si_2 является следствием присутствия железа в шихте в результате натирания его с поверхности размольных стальных шаров в процессе измельчения кварца в мельнице [20].

Таким образом, предварительная механохимическая обработка оксидных соединений особенно в присутствии модифицирующих добавок является эффективным способом воздействия на развитие процесса твердопламенного горения, более полноценную реализацию исходных компонентов шихтовой СВС-смеси и формирование необходимых продуктов синтеза [21-23]. Синтезированный в нашем случае материал относится к огнеупорам, основой которого является корунд, а дополнительными фазами, обеспечивающими высокий уровень огнеупорности, являются муллит и нитрид алюминия.

Роль предварительной МХО для более сложных систем проявляется еще значительнее. После МХО смеси кварца и кальцита индукционный период существенно уменьшается, и чем продолжительнее обработка смеси, тем быстрее воспламеняется образец, но при этом существенно снижается температура горения на протяжении всего процесса синтеза (рис. 7). Сложный ход температурных кривых горения, а именно скачки в изменении температуры на различных стадиях процесса свидетельствуют о многостадийности фазообразования как на пике процесса, так и в период снижения температуры на стадии постпроцессов. Вариации в изменении времени МХО позволяют в значительной мере повлиять на развитие горения, причем как в плане снижения индукционного периода, так и повышения температуры горения.

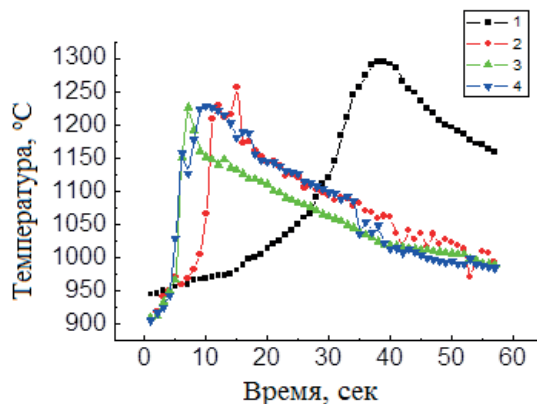


Рис. 7. Термограммы горения смеси кварца с кальцитом при соотношении компонент системы 70:30. 1) - неактивированная смесь и смесь после МХО в течение 2) - 10, 3) - 20 и 4) - 30 мин.

Введение в шихтовую смесь ($\text{SiO}_2 + 37,5\%\text{Al}$) волластонитового порошка, прежде всего, повышает индукционный период и снижает скорость горения, а также максимальную температуру процесса (рис. 8). Кварц для шихтовой смеси использовался в неактивированном состоянии. Волластонит играет роль балласта, на который уходит часть тепла экзотермической ре-

акции между кварцем и алюминием, в результате чего замедляется процесс горения (от 50 град/с до 10 град/с) и несколько снижается максимальная температура горения. Чем больше содержание в шихтовой смеси волластонита, тем ниже эти характеристики.

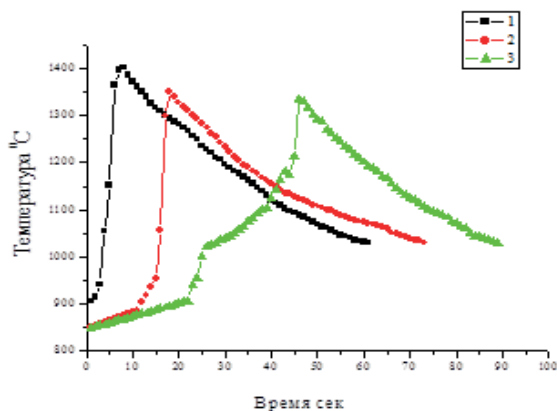


Рис. 8. Термограммы горения системы $[(\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al})]$ без (1) и с добавками волластонита в количестве 5 (2) и 10% (3).

На следующем этапе в смесь $(\text{SiO}_2 + \text{Al})$ вводился волластонит, обработанный в мельнице с модификаторами, такими как кремневая кислота, поливиниловый спирт и янтарная кислота. Использование модификаторов дает возможность качественно изменять структуру и состав поверхностного слоя частиц волластонита в результате частичного разложения органической добавки и взаимодействия ее с активной поверхностью частиц волластонита.

Из рис. 9 следует, что уже после 10 мин. МХО волластонита с модификаторами введение его в количестве 5% в шихту приводит к снижению индукционного периода и повышению скорости горения. В наибольшей степени эти показатели изменяются при использовании углеродсодержащих модификаторов. Чем больше углерода в модификаторе, тем раньше воспламеняется образец и интенсивнее идет процесс горения. Однако максимальная температура горения (1326 °C) была зафиксирована при использовании волластонита, обработанного с янтарной кислотой.

Зависимость макрокинетических параметров горения от времени обработки для каждого из используемых модификаторов различна. В смеси $(\text{SiO}_2 + \text{Al})$ с волластонитом, модифицированным водосодержащей кремневой кислотой, можно увидеть что, после 20 мин. обработки процесс горения ускоряется, но максимальная температура снижается от 1308 °C до 1225 °C. Основное влияние кремневой кислоты связано с присутствием в ее составе связанной воды, которая при нагреве выше 200–400 °C отщепляется и взаимодействует с алюминием.

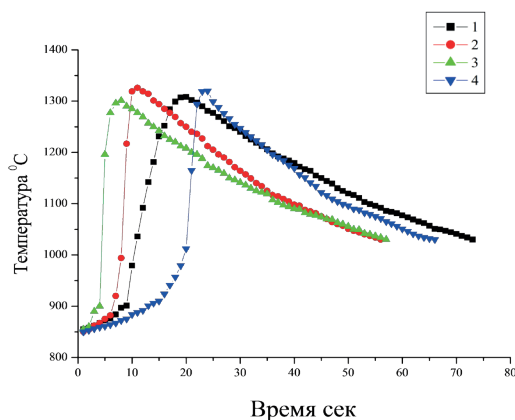


Рис. 9. Термограммы горения системы $[(\text{SiO}_2 + 37,3\%\text{Al})]$ с 5% волластонита FW100, активированного в течение 10 мин. с кремневой (1) и янтарной кислотой (2), с поливиниловым спиртом (3) и без модификатора (4).

Реакция протекает с выделением большого количества тепла, а образующийся водород, являясь сильным восстановителем, вступает в реакцию взаимодействия с оксидом кремния и восстанавливает кремний. Затем уже идет основная реакция восстановления диоксида кремния алюминием. Таким образом, в результате присутствия в шихте модифицированного волластонита ускоряется начало взаимодействия реагентов и скорость реакции.

Для тройной системы, включающей кроме кварца и волластонита еще карбонат кальция в виде мрамора, предварительная активация и модифицирование компонентов приводят к существенному повышению термокинетических характеристик процесса горения (рис. 10).

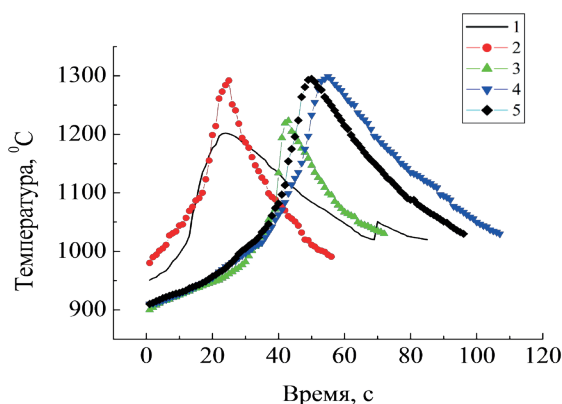


Рис. 10. Термограммы горения системы $[(30\%\text{CaCO}_3 + 70\%\text{SiO}_2) + 5\%\text{ волластонита}]$ в исходном состоянии (1), после МХО (2) и модифицирования соединениями $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (3), смесью 5% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 5\%\text{NH}_4\text{OH}$ (4) и $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$ (5). Время МХО 20 мин.

Таким образом, МХО с использованием модифицирующих добавок, в частности смеси янтарной кислоты с нашатырным спиртом и поливинилового спирта, как для кварца с волластонитом [24], так и для сложных систем (кварц+кальцит+волластонит) приводит к изменению кинетики процесса и температуры горения. Используемые модификаторы и наличие в шихте карбида кальция после МХО усиливают роль газофазных реакций в процессе горения активированной системы. Высказано предположение, что такие условия приводят к возможности образования в процессе нагрева образцов синтез газа, который активно участвует в процессе горения, изменяя его термокинетические характеристики.

Результатом этих процессов является изменение прочности СВС-образцов. Прочность СВС-образцов, полученных на основе предварительно модифицированной шихтовой смеси, возросла от 10 до 50 МПа. Прочность образцов определяется фазовым составом продуктов синтеза (табл. 3). Из представленных результатов следует, что активация и модифицирование компонентов шихты способствует образованию в процессе горения анортита и геленита. После модифицирования волластонита янтарной кислотой и активации смеси кварца и мрамора происходит более полная реализация диоксида кремния в реакциях горения, волластонит распадается в процессе синтеза, а продукты распада участвуют в образовании анортита, геленита и CaAl_4O_7 .

Таблица 3. Фазовый состав продуктов горения образцов $\text{SiO}_2+\text{CaCO}_3+\text{Al}$ в зависимости от присутствия волластонита, модификатора и условий МХО.

Фазы	Содержание фаз, %						
	Образцы						
	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	42,7	20,8	32,8	30,7	32,8	37,3	30,4
Si	20,3	10,3	12,1	13,2	17,7	11,8	10,5
Al	7,8	11,1	5,7	11,6	8,2	3,5	9,6
SiO_2	9,2	3,4	1,9	1,5	10,6	1,1	4,5
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$		26,1	43,9	28,2		30,9	18,4
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	10,5	8,8	3,5	6,5	11,0	5,8	14,4
CaO	5,8						1,0
CaAl_4O_7		13,7			16,2		
$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$							5,7
FeAl_3Si_2		5,7		6,7	3,5	7,2	5,3
FeSi_2				1,5		2,3	
1 - $(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)+\text{Al}$; 2 - $(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+\text{Al}$; 3- $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)+5\%\text{B}^*]_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+\text{Al}$; 4 $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+(5\%\text{B}+5\%\text{Я.К.}^{**})_{\text{МХО } 20\text{ мин}}]_{\text{МХО } 20\text{ мин}}+\text{Al}$; 5- $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+(5\%\text{B}+5\%\text{Я.К.}+5\%\text{НС}^{***})_{\text{МХО } 20\text{ мин}}]_{\text{МХО } 20\text{ мин}}+\text{Al}$; 6- $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+(5\%\text{B}+5\%\text{ПВС}^{****})_{\text{МХО } 20\text{ мин}}]_{\text{МХО } 20\text{ мин}}+\text{Al}$; 7- $[(30\%\text{CaCO}_3+70\%\text{SiO}_2)_{\text{МХО } 10\text{ мин}}+(10\%\text{B}+5\%\text{ПВС}^{****})_{\text{МХО } 20\text{ мин}}]_{\text{МХО } 20\text{ мин}}+\text{Al}$; *B-волластонит, **ЯК-янтарная кислота, ***НС-нашатырный спирт, ****ПВС – поливиниловый спирт							

Таким образом, результаты РФА синтезированных керамических СВС-образцов с использованием активированного кварца, активированной смеси его с карбонатом кальция и при введении в шихту модифицированного при МХО на планетарно-центробежной мельнице волластонита показали, что последний компонент играет исключительную роль в формировании фазового состава получаемого материала. Синтезируется керамический композит, основу которого составляет оксид алюминия (корунд), кремний и многокомпонентные соединения типа анортита, геленита и пр. Повышение прочности такого керамического композита обусловлено как фазовым составом, так и структурными особенностями полученного материала. Модифицированный волластонит является центром очагового синтеза, что ускоряет процесс горения.

Вследствии повышенной реакционной способности активированного и модифицированного волластонита снижается его температура плавления и разложения на составляющие оксиды CaO и SiO_2 , а также ускоряется взаимодействие с компонентами шихты с образованием ультрадисперсных сложных соединений. Он выполняет роль шаблона, вокруг которого происходят направленно структурные изменения, и обеспечивающего получение упорядоченной структуры в синтезируемом образце, что определяет повышение прочности материала. Одновременно модификатор является носителем необходимых для синтеза компонентов и источником газовой фазы в продуктах синтеза, обеспечивающих формирование пористой структуры различного уровня. Сочетание этих двух факторов должно быть эффективно при получении материала той или иной заданной структуры и следовательно свойств. Прежде всего это выражается в повышении прочности.

Таким образом, МХО кварца, кальцита и волластонита в присутствии различных углерод- и азотсодержащих модифицирующих добавок обеспечивает снижение индукционного периода, повышение скорости и температуры горения при последующем СВС за счет участия углерода и азота в реакциях и способствует максимальному образованию корунда, алюмосиликатных и кальциевых силикатных соединений. Модифицированные при МХО частицы представляют собой композиционные образования и содержат в поверхностном слое элементы модифицирующих добавок, которые обеспечивают им высокую активность и являются дополнительным компонентом, принимающим активное участие в последующем процессе СВС. Изменение прочностных характеристик синтезированных СВС-композитов от режимов МХО исходных компонент шихты коррелирует с образованием в продуктах синтеза различных форм волластонита, анортита, геленита, нитрида алюминия и карбида кремния.

Ультразвуковая обработка и св-синтез композиционных систем

Ультразвуковая обработка порошков в водной среде является достаточно эффективным способом изменения как дисперсности, так и структуры поверхностного слоя частиц. Главные механизмы ультразвукового диспергирования порошковых материалов - кавитация и потоки, возникающие в рабочей жидкости при захлопывании кавитационных полостей [13]. Рассма-

тривая ультразвуковое воздействие как разновидность механохимического, несомненно представляет интерес установить закономерности изменения структуры и свойств различных минеральных соединений в результате ультразвуковой обработки (УЗО).

Ультразвуковой обработке подвергались кварц, кальцит и волластонит. Эти природные минералы используются при разработке технологий и практических рекомендаций по изготовлению и применению термостойкой волластонитсодержащей технической керамики различного назначения. СВ-синтез является одним из технологических подходов при решении задачи получения нового поколения теплостойких, а также теплоизоляционных и огнеупорных материалов. Ультразвуковая обработка проводилась как в дистиллированной воде, так и в водных растворах различных органических соединений.

После УЗО морфология частиц кварца претерпевает глубокие изменения. Если частички кварца в исходном состоянии имеют четкую огранку (рис. 11 а), то после УЗО на поверхности частиц образуются пленки, связанные с тем, что происходит взаимодействия с той средой, в которой проводится обработка порошка.

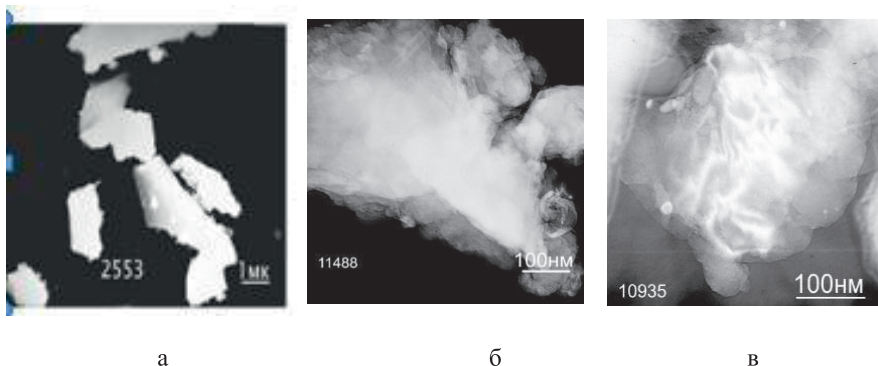


Рис. 11. Микроструктура частиц кварца в исходном состоянии (а), после УЗО в 10% водных растворах C_4H_9OH (б) и $(NH_2)_2CO$ (в) в течение 20 мин.

В результате УЗО кварца в присутствии мочевины и бутанола на поверхности частиц образуются полимерные пленки, которые капсулируют кварцевую частицу (рис. 11б, в). После обработки кварца чистотой до 99 % ультразвуком в воде и использовании его в СВС-шихтовой смеси (SiO_2 + 37,5% Al) наблюдается повышение максимальной температуры горения, температуры на стадии догорания и продолжительности всего процесса горения (рис. 12а).

После УЗО кварца в водных растворах различных органических соединений (бутанола, глицерина, мочевины) эффективность изменения термokinетических характеристик процесса горения проявляется еще более ярко. В качестве примера приведены термограммы горения при использовании кварца после УЗО в 10%-м водном растворе мочевины (рис. 12 б). С увеличением продолжительности обработки снижается индукционный период зажигания, повышается скорость и температура горения. Таким образом,

мы имеем наглядное свидетельство влияния предварительной ультразвуковой обработки на состояние в данном случае кварца, что реализуется в последующем процессе технологического горения СВС-системы.

При УЗО кальцита также идет измельчение и преобразование поверхности частиц, что наглядно следует из результатов электронно - микроскопического анализа частиц кальцита (рис. 13).

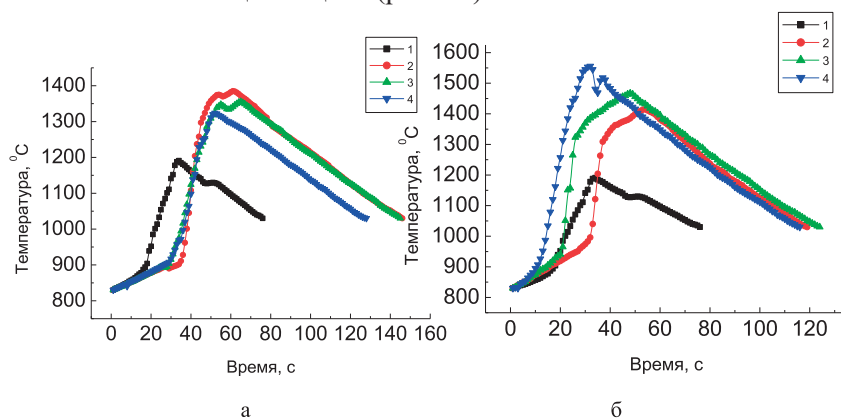


Рис. 12. Термограмма горения системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) с не активированным кварцем (1) и после УЗО в воде (а) и 10% водном растворе мочевины в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4).

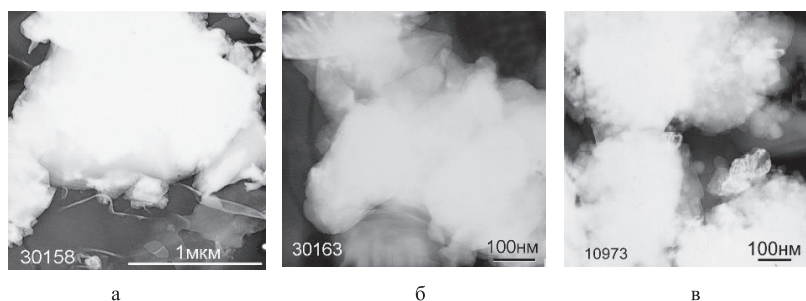


Рис. 13. Микроструктура частиц кальцита в исходном состоянии (а) и после УЗО в 10% водных растворах $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (б) и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (в) в течение 20 мин.

Частицы кальцита, модифицированные бутанолом, отличаются от кварца более плотным поверхностным слоем и высокой поликристаллическостью частиц. При модифицировании и мочевиной поверхностный слой частиц становится более рыхлым с высоким уровнем структурированности.

При использовании для СВС-шихты системы, содержащей помимо кварца еще и кальцит в соотношении 70:30, включая также алюминий в стехиометрическом соотношении как по отношению к кварцу, так и к кальциту, развитие процесса синтеза изменяется существенным образом. Карбонат кальция при нагревании разлагается на CaO и на CO : CO создает восстановительную атмосферу, а CaO может взаимодействовать с алюминием. Присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы, снижению скорости горения и чем больше кальцита в системе, тем ниже температура горения на стадии постпроцессов.

На рис. 14 приведены температурные профили горения систем, содер-

жащих $\text{SiO}_2\text{:CaCO}_3$ в соотношении 70:30 как в исходном состоянии, так и после УЗО. Из рисунка видно, что после 10 мин. УЗО температура горения системы стала существенно выше по сравнению с образцом в исходном состоянии используемых компонентов, что свидетельствует об их высокой степени активности. После 20 и 40 мин. УЗО наблюдается некоторое понижение температуры горения, что не связано со снижением активности системы, а с развитием помимо экзотермических реакций также эндотермических процессов, которые забирают на себя часть тепла.

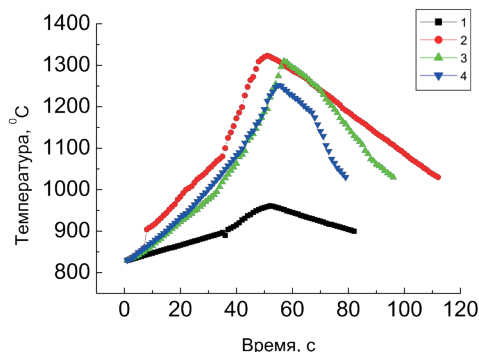


Рис. 14. Термограмма горения для системы (SiO_2 70% + CaCO_3 30% + 37,5% Al) с неактивированным кварцем и кальцитом (1) в соотношении 70:30 и после УЗО в воде в течение 10 (2), 20 (3) и 40 мин. (4).

При рассмотрении термограмм горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10%-х водных растворах бутанола (рис. 15 а) видно, что здесь также выделяется профиль горения после 10 мин. УЗО. Скорость горения составляет 7,11 °C/с, а после 20 и 40 мин. УЗО снижается до 4,45 °C/с. При этом, повышается температура горения и продолжительность периода до максимума температуры горения, т.е. период активной части горения. Вероятно, в этом случае происходит более полное разложение CaCO_3 . В результате СВ-процесса также возможно образование соединений между SiO_2 , CaO и Al_2O_3 с образованием муллита, псевдоволлостанита, геленита и других соединений. Эти реакции эндотермические и поэтому возможно снижение скорости и температуры горения.

Термограммы горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10%-м водном растворе мочевины показали, что использование при УЗО этой модифицирующей добавки, снижает скорости и температуры горения СВС-образцов. Температура и скорость горения практически не зависят от времени УЗО кварца с кальцитом в таком случае. И максимальная температура горения не превышает 990 °C. Возможно, это связано с разложением не только карбоната кальция, но и органических модифицирующих добавок. Мочевина разлагается на биурет, а в присутствии паров воды возможен полный гидролиз с образованием NH_3 и CO_2 . Затем идет окисление аммиака, что также влияет на температуру и скорость реакций в системе.

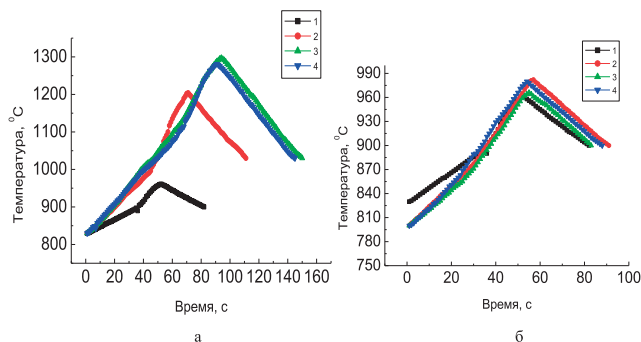


Рис. 15. Термограмма горения для системы ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + 37,5\% \text{ Al}$) с неактивированным кварцем и кальцитом (1) и после УЗО в 10%-м водном растворе бутанола (а) и мочевины (б) в течение 10 (2), 20 (3) и 40 мин. (4).

Таким образом, результаты проведенных исследований закономерностей технологического горения систем, содержащих смесь ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) с соотношением составляющих компонент 70:30 показали, что присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы, снижению скорости горения. Это обусловлено, прежде всего, тем, что при нагреве происходит разложение карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода. Газовая составляющая может выполнять роль восстановителя для оксидов или, по крайней мере, быть средой, препятствующей окислению алюминия. После УЗО смеси ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) наблюдается существенное изменение термокинетических характеристик процесса горения, значения которых зависят как от времени обработки, так и от используемого при УЗО модификатора. Так, присутствие при УЗО в водной среде бутанола, способствует повышению температуры горения, а мочевины, наоборот, приводит к ее снижению.

Главным результатом изменения термокинетических характеристик процесса горения является фазовый состав продуктов синтеза. При горении системы кварц + кальцит + алюминий в продуктах реакции остается много непрореагировавшего кварца и алюминия. После УЗО кварца и кальцита в 10%-м водном растворе бутанола СВ-синтез приводит к практически тройной реализации в реакциях горения кварца и алюминия и образованию тройных соединений, таких как, геленит- $\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})\text{O}_7)$ и грассит - CaAl_4O_7 . В продуктах горения исследуемой системы после обработки смеси кварца и кальцита в 10%-м водном растворе мочевины появляется параволластонит (4,8%) и более 10% $\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$, т.е. нестехиометрического оксида алюминия.

Из полученных результатов следует, что ультразвуковая обработка минералов (кварца и кальцита) благоприятна для получения СВС-образцов требуемого качества с позиций их фазового состава. Кроме того, она также способствует получению мелкопористой структуры, что в конечном итоге может характеризовать синтезированный материал как термостойкий с хорошими теплозащитными свойствами.

Проведено также комплексное исследование структуры и свойств волластонита после ультразвуковой обработки (УЗО) и влияния ее на развитие техноло-

гического горения (СВС) систем на основе кварца, структуру и свойства синтезированных композиционных материалов. При УЗО в присутствии различных органических модифицирующих добавок происходит не только измельчение частиц волластонита, но и эрозия их поверхности, а также различные сложные структурные изменения на их поверхности, и капсулирование в коллоидные конгломераты (рис. 16). После УЗ-обработки в водном растворе в присутствии различных модифицирующих добавок высокодисперсные частицы и их агрегаты закапсулированы в достаточно плотные полимерные пленки. Следует обратить внимание на то, что при УЗО происходит расслоение частиц волластонита, они сохраняют игольчатую форму, но существенно изменяется отношение длины к диаметру частицы. На рис. 16 этот факт наиболее наглядно представлен после обработки в присутствии салициловой кислоты.

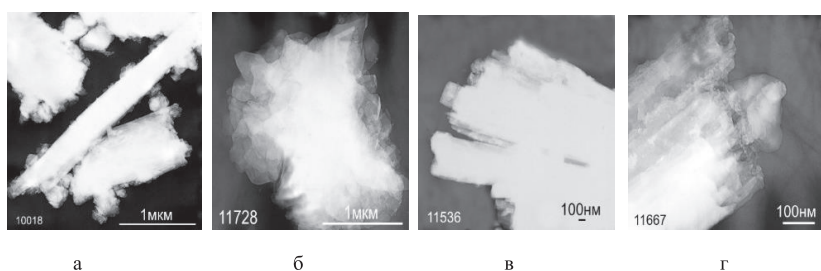


Рис. 16. Электронно-микроскопические снимки волластонита в исходном состоянии (а) и после УЗО в течение 40 мин. при 40 кГц в водном растворе глицерина (б), салициловой (в) и кремневой кислоты (г).

В зависимости от условий УЗО (время, частота) характер и уровень структурных изменений несколько различаются, что отражается и на термокинетических характеристиках процесса горения. Введение модифицированного при УЗО волластонита в шихтовую смесь ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) в количестве 10% способствует снижению индукционного периода зажигания смеси, повышению скорости и температуры горения, а также изменению температуры на стадии постпроцессов (рис. 17).

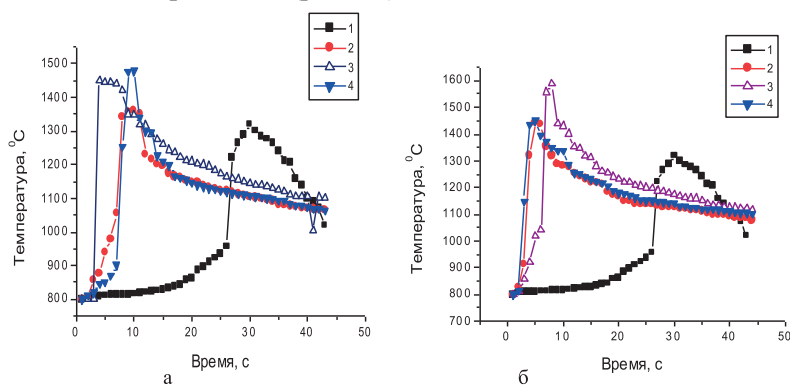


Рис. 17. Термограммы горения системы $[(\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{Al})]$ с 10% волластонита марки FW100 в исходном состоянии (1) и после УЗ-обработки в воде в течение 20 (2), 40 (3) и 60 мин. (4) при частоте 40 кГц (а) и одновременном воздействии 40 и 100 кГц (б).

Уровень этих характеристик изменяется как со временем обработки, так и с частотой ультразвукового воздействия. Интенсификация процесса горения при введении в шихту волластонита после УЗ-обработки в воде может быть связана как с повышением дефектности частиц порошка, так и с гидротацией поверхностного слоя частиц. Как было показано ранее при использовании механохимической обработки для модифицирования различных минералов [25, 26], модифицирование волластонита соединениями, содержащими связанную воду, способствует повышению термокинетических характеристик горения.

Наиболее показательны изменения в величине максимальной температуры горения (рис. 18). На рисунке представлены зависимости максимальной температуры горения от условий УЗО волластонита. Максимальную температуру горения, почти 1600 °С, показывают образцы, содержащие волластонит после УЗО в течение 40 мин. при одновременном УЗ-воздействии в 40 и 100 кГц.

При введении в среду УЗ-обработки волластонита различных модифицирующих добавок общая тенденция к интенсификации процесса горения сохраняется, несколько изменяются только параметры процесса СВ-синтеза. Для образцов, модифицированных при УЗО в присутствии поливинилового спирта, горение протекает более интенсивно (скорость превышает 120 °С/с), чем с волластонитом, модифицированным при УЗО глицерином, когда скорость горения изменяется от 50 до 90 °С/с. Присутствие в водной среде кислотсодержащих модифицирующих добавок приводит к структурным изменениям поверхности частиц, которые снижают скорость горения до 60 °С/с [27]. Однако, температура горения при этом достигает 1600 °С. Во всех случаях наиболее активно горение развивается на образцах с волластонитом, обработанным ультразвуком при дублированном воздействии частотами 40 и 100 кГц.

Во всех случаях введение в шихту волластонита после УЗО способствует более полной конверсии исходных компонентов в процессе горения образцов. Наибольшее количество корунда и кремния образуется при использовании волластонита, обработанного в воде, водном растворе поливинилового спирта и салициловой кислоты. Такие образцы характеризуются стабильно высокими значениями прочности (до 73 МПа) и показателями электроизоляционных свойств.

Таким образом, результаты исследований влияния на процесс горения модифицированного при УЗ-обработке волластонита показали, что добавка его существенно активизирует процесс горения. Это является наглядным показателем изменения структуры и состояния материала под воздействием УЗО. Степень активности материала определяется условиями проведения УЗ-обработки, а, именно, зависит от частоты и времени воздействия. Для разных сред оптимальные условия по частоте и времени обработки различны. Наиболее эффективными, судя по термокинетическим параметрам горения, является время 40 мин. при дублированном воздействии УЗО в 40 и 100 кГц.

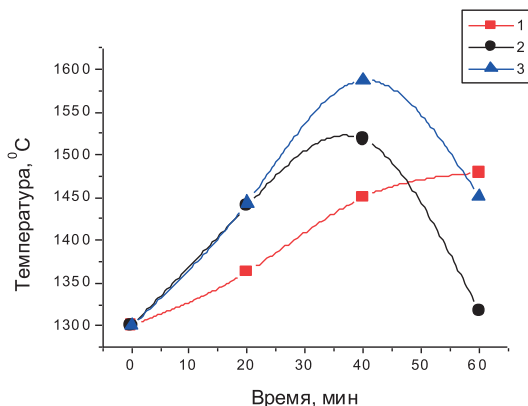


Рис. 18. Зависимость максимальной температуры горения СВС-образцов с 10 % воластонита после УЗ-обработки в воде от времени при частоте 40 (1), 100 (2) и одновременном воздействии 40 и 100 кГц (3).

Результаты проведенных исследований наглядно показывают, что предварительная механохимическая обработка как в мельницах динамического действия, так и при ультразвуковом воздействии в жидких средах является эффективным способом воздействия на структуру и состояние обрабатываемого материала, повышает его реакционную способность, что проявляется в изменении термокинетических характеристик процесса горения (режим СВС), конверсии используемых реагентов, фазовом составе продуктов синтеза и свойствах получаемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С.5-44.
2. 2 Абоян Л.С., Нерсисян Г.Н., Харатян С.Л. Активированное горение системы $\text{SiO}_2\text{--Al--C}$ и синтез композиционных порошков $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$ // Физика горения и взрыва. 2000. - Т.36, №2. – С.51-55.
3. Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К. Особенности высокотемпературного синтеза интерметаллических соединений в механически активированных системах // Труды Всероссийской конференции “Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов”. – М., 2002. – С. 287 – 290.
4. Мофа Н.Н. Композиционные материалы, полученные СВ-синтезом предварительно активированного и модифицированного кварцсодержащего материала // Труды Всероссийской конференции “Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов”. – М., 2002. – С. 278 – 282.
5. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на структурообразование при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. - Новосибирск: Паралель, 2008 – 168 с.
6. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса / Под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: Территория, 2001. – С. 78 – 93.
7. Хайнике Г. Трибохимия. – М: Мир, 1987. -584 с.

8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1986. – 300 с.
9. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. – М. Наука, 1973. – 280 с.
10. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
11. Полухин Л.М., Хрусталева Ю.А. Электрические явления при механическом воздействии на смеси полимеров // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, №4. – С. 795 – 797.
12. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 191 с.
13. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1967. – Т. 1, Ч. Б.-138 с.
14. Мофа Н.Н. Механохимическая обработка – прогрессивный технологический процесс создания новых композиционных материалов. (Обзор) /Сб. Химия и химическая технология. Современные проблемы. – Алматы: Қазақуниверситеті, 2004. –С. 163 – 198.
15. Mofa N.N., Ketegenov T.A., Mansurov Z.A., Soh D.W. Nanocomposite magnetic powder materials using mechano-chemical synthesis // Transactions on Electronic materials. – 2004. – Vol. 5, № 1. – P. 24 – 33.
16. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Часть 1: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе кварца // Инженерно-физический Журнал. – 2013. – Том.86, №4. – С. 793-800.
17. Yun Lei, Quanxiang Yan, Shupeng Liu, Jizu Yuan. Papermaking of mineral fiber composites // Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 69, March 2010. Pp. 215-220.
18. Kozlov G., Zaikov G. Fractal and local order in polymeric materials. New York: Nova Science publishers, 2001.
19. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Садыков Б.С. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Часть 2: Механохимический синтез высокодисперсных наноструктурированных систем на основе волластонита // Инженерно-физический Журнал. – 2014. – Том. 87, №3. –С. 669-676.
20. Кетегенов Т.А., Уракаев Ф.Х., Тюменцева О.А., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Синтез силикатов железа на поверхности кварцевых частиц в процессе их механической обработки // Доклады национальной академии наук РК. – 2003. – №2. – С. 66–72.
21. Mansurov Z.A., Mofa N.N. Mechanochemical activation and reactivity of SHS-systems on the basis of quartz // Eurasian Chemico-Technological Journal 2011. -V 13, №3-4 – P. 125-136.
22. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Hybride, nano-structurized materials of special purpose on the basis of silicon dioxide // Advanced Engineering Ceramics and Composites 2011г. - Vol.484. -P. 230-240.
23. Mansurov, Zulkhair A., Mofa, Nina N., Sadykov, Bakhtiyar S., Shabanova, Tatyana A. Activation of the Technological Combustion Process of Oxide Systems by Different Modifying Additives // Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE) Volume 2, Issue 3, August 2013. – P.106-112.
24. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Антонюк В.И. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность

СВС-систем на основе природных материалов. Часть 3: Влияние механохимической обработки и модифицирования оксидных материалов на технологическое горение // Инженерно-физический Журнал. – 2014. - Том. 87, №5. –С.1000-1008.

25. Mansurov Z.A., Mofa, N.N. B.S. Sadykov, A.B. Shoibekova SH-synthesis of nanocomposition materials based on the system $\text{SiO}_2 + \text{Al} + \text{CaSiO}_3$ with wollastonite after ultrasonic treatment / SHS 2013 XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis In memory of Professor Alexander Merzhanov 21 - 24 October 2013 (South Padre Island, TX, USA), -P. 342-343.

ГЛАВА 21

СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ

Абдулкаримова Р.Г., Фоменко С.М., Толендиулы С., Темирланова Г.,
Мансуров З.А.

*Институт проблем горения г. Алматы, Казахстан
Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz, exotherm@yandex.kz*

DOI: 10.31857/S9785907036383000021

Соединения и сплавы бора находят все более широкое применение в новой технике как высокотемпературные материалы, обладающие уникальным комплексом физических, физико-технических и химических свойств. Это способствует развитию соответствующих исследований экспериментального и теоретического характера, которые ведутся специалистами самых различных отраслей науки и техники. Порошки тугоплавких соединений, таких как бориды титана, хрома, а также композиционных материалов на их основе являются ценным материалом для производства абразивов керамических композиционных материалов и покрытий [1].

Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются бораты Индерского месторождения. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих тугоплавких порошковых материалов [2–4]. Известные методы получения подобных материалов отличаются большими энергозатратами и высокой трудоемкостью. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в настоящее время является одним из эффективных подходов при создании новых материалов [5]. Немаловажную роль при получении материалов в СВС – режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [6,7]. Особое положение среди борсодержащих соединений занимает диборид магния, у которого в 2001 г. были обнаружены сверхпроводящие свойства с температурой перехода ≈ 40 К, что примерно вдвое более высокой чем у известных бинарных низкотемпературных сверхпроводников [8,9]. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и т.д. Наиболее доступным является синтез диборида магния методом длительного температурного воздействия (спе-

кания) на смеси порошков элементарного бора и магния. [10] Существует способ синтеза образцов, проводимый методами жидкофазных реакций MgB_2 с Li, Rb, Cs и Ba и твердофазных реакций MgB_2 с Cu и Ag. Весьма эффективен метод получения диборида магния с помощью техники высоких давлений. В [11] исследованы сверхпроводящие свойств массивных материалов на основе диборида магния, полученных путем нагрева при высоких квазигидростатических давлениях (1–2 ГПа), методами горячего прессования (30 МПа), электорспекания под давлением (16–96 МПа). Благодаря использованию внешнего давления, удалось получить материал с отличными функциональными характеристиками – плотность на уровне 98% от теоретического значения, высокие значения сверхпроводящих характеристик и механических свойств. Три группы исследователей независимо обнаружили, что допирование соединения MgB_2 некоторыми веществами приводит к заметному повышению величины критического тока и критического магнитного поля, разрушающих сверхпроводимость. Разрушение сверхпроводимости связано с появлением большого количества вихрей и с диссипацией энергии при взаимодействии движущихся вихрей с кристаллической решеткой сверхпроводника. Примеси создают в кристаллической решетке дефекты, которые задерживают вихри. Обнаруженный эффект делает диборид магния еще более перспективным для практического использования. Пиннинг происходит из-за дефектов в сверхпроводящем материале, которые возникают за счет образования фаз с различными свойствами по сравнению с сверхпроводящей фазой, наличия дефектов на границе зерен, или других неоднородностей сверхпроводящей матрицы [12–14]. Одним из перспективных способов синтеза диборида магния является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в той или иной модификации. В работе [15] был продемонстрирован способ получения диборида магния в среде аргона методом СВС. Высокая скорость нарастания температуры в волне горения ведет к формированию неравновесной метастабильной структуры, изменению растворимости примесей и, вследствие действия этих факторов, к искажению кристаллической решетки.

Экспериментальная часть

Для получения тугоплавких порошков боридов переходных металлов готовили образцы из шихты, содержащей, порошковый диоксид титана, оксид хрома, обогащенную боратовую руду Индерского месторождения РК (содержание оксида бора до 40%), порошковый магний.

Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице «Пульверизетте 5» Смеси готовили при стехиометрическом соотношении компонентов.

Для проведения СВ-синтеза с целью получения тугоплавких порошков боридов титана и хрома были выбраны системы $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3(\text{руда})\text{--Mg}$, и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3(\text{руда})\text{--Mg}$.

Эксперименты проводили в реакторе высокого давления (рисунок 1). Основным элементом установки является металлический толстостенный шаровидный корпус, с толщиной стенки 60 мм и емкостью 45 литров. Для

термопарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Удаление остаточного воздуха из реактора осуществляется с помощью вакуумного насоса.

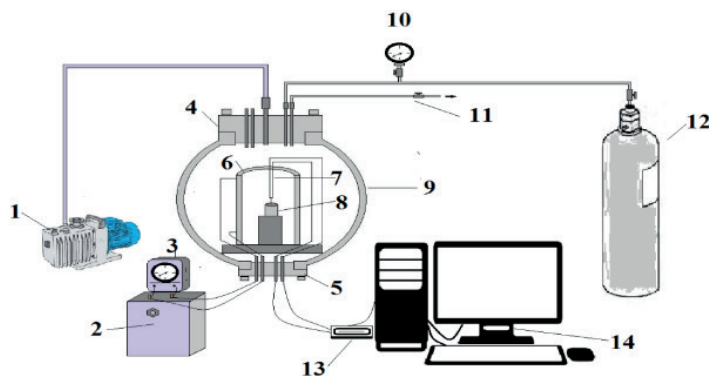


Рис. 1 – Реактор высокого давления.

1 – вакуумный насос, 2 – трансформатор, 3 – амперметр, 4 – верхняя крышка реактора, 5 – нижняя крышка реактора, 6 – трубчатая нагревательная печь, 7 – термопара, 8 – образец, 9 – корпус реактора, 10 – манометр, 11 – впускной и выпускной вентили, 12 – баллон с аргоном, 13 – блок системы сбора данных LTR-U-1, 14 – компьютер.

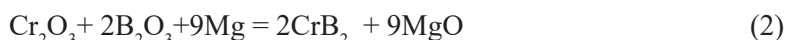
Для синтеза допированного сверхпроводника на основе диборида магния были взяты порошки аморфного бора (1-5 мкм), магния (200 мкм), тонкодисперсные порошки (20-50 мкм) оксидов меди, иттрия, бария.

Смесь из исходных порошков магния, бора и допирующих добавок прессовали на гидравлическом прессе при усилии 0,5 ГПа таблетки высотой 20 мм и диаметром 30 мм. Нестехиометрическую смесь (избыток магния) готовили с целью восполнения возможных потерь магния при синтезе вследствие его высокой летучести. Эксперименты проводились при давлении аргона 2.5 МПа. Так как система магний и бор слабоэкзотермическая, был использован предварительный нагрев до температуры 600–650 °С. При достижении данных температур происходило самовоспламенение и СВ-синтез образцов с образованием диборида магния. Диапазон температур при экзотермической реакции находился в пределах 1000–1200 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового CoK_α -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Морфологию полученных образцов (SEM) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (QUANTA 3D 200i, FEI, USA).

1. Синтез тугоплавких наноразмерных порошков боридов титана и хрома

Процесс синтеза диборидов титана и хрома проходит по следующим реакциям в волне горения:



На рисунках 2 и 3 представлены температурный профиль волны горения систем $\text{TiO}_2 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда), $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда). Для СВС – систем характерно быстрое повышение температуры в зоне химических реакций с последующим охлаждением.

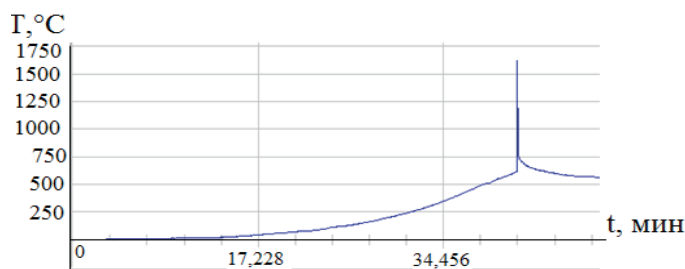


Рис. 2. Термограмма системы $\text{TiO}_2 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда).

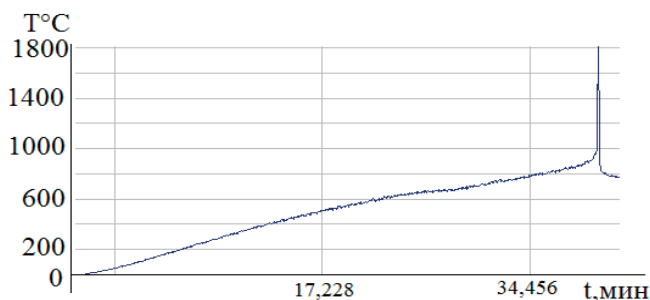


Рис. 3. Термограмма системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда).

Как видно из рисунков 2,3, максимальная температура СВС довольно высокая достигает 1700–1800 $^\circ\text{C}$, что свидетельствует о прохождении СВ–синтеза, при этом для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) температура синтеза выше, т.к реакция (2) более экзотермическая. После СВ– синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.

Известно, что с применением предварительной механохимической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице уменьшаются размеры частиц порошков, повышается реакционная способность компонентов при СВС. Скорость твердофазных реакций, в которых один или несколько компонентов находятся в твердой фазе, определяется как величиной поверхности раздела реагирующих фаз, так и удельной реакционной спо-

собностью. Как следствие, после предварительной МА происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ–синтеза [6,7].

Исследован рентгенофазовый состав продуктов СВС титан–, хромсодержащих – систем после прохождения процесса СВС, а также после обработки соляной кислотой (таблицы 1–2). По результатам таблицы 1 видно, что при увеличении времени механохимической активации увеличивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида титана, примеси из соединений кальция, магния уменьшаются.

В таблице 2 приведены продукты СВС системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$. Как видно из таблицы 2 в результате СВС кроме диборида хрома, образуются оксид магния и различные соединения бора. При использовании предварительной МА и обработки соляной кислотой увеличивается содержание диборида хрома.

Таблица 1. Состав продуктов СВС системы $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$.

	Время МА, мин	Продукты СВС, %								
		TiB ₂	TiB	Ca (TiO ₃)	MgO	TiO	CaB ₆	Ti (BO ₃)	Mg ₂ TiO ₄	CaS
$\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$	–	9,2	0	8,2	77,9	0	0	0	2,7	2,0
	3	15,6	15,4	57,9	0	11,0	0	0	0	0
	5	77,9	0	0	14,4	0	3,9	3,8	0	0
	7	87,4	0	0	9,3	0	3,3	0	0	0
	10	98,2	0	0	0	0	1,8	0	0	0

Таблица 2. Состав продуктов СВС системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$.

	Время МА, мин	Продукты СВС, %							
		CrB ₂	CrB	Cr ₂ B	Mg ₃ (BO ₃) ₂	Cr ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄	CaB ₆	MgO
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$	–	0	25,0	7,7	18,1	16,0	33,2	0	0
	3	60,5	3,3	4,7				31,4	0
	5	88,0	0	0	0	0	0	12	0
	7	93,3	0	0	0	0	0	0	6,7
	10	98,6	0	0	0	0	0	1,4	0

Состав шихты и время МА влияют на количественный выход продуктов СВС, оптимальным временем предварительной МА является 5–7 минут. При использовании предварительной МА шихты 10 минут выход диборида хрома высокий и без примесей соединений магния.

Представляло интерес исследовать микроструктуру и морфологию полученного СВС– продукта системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$ методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 3а представлена микроструктура и размеры частиц СВС продукта без предварительной механоактивации исходных реагентов системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$. Из рисунка 3а видно, что получены ультрадисперсные порошки, размер частиц составляет 251,5–926,0 нм.

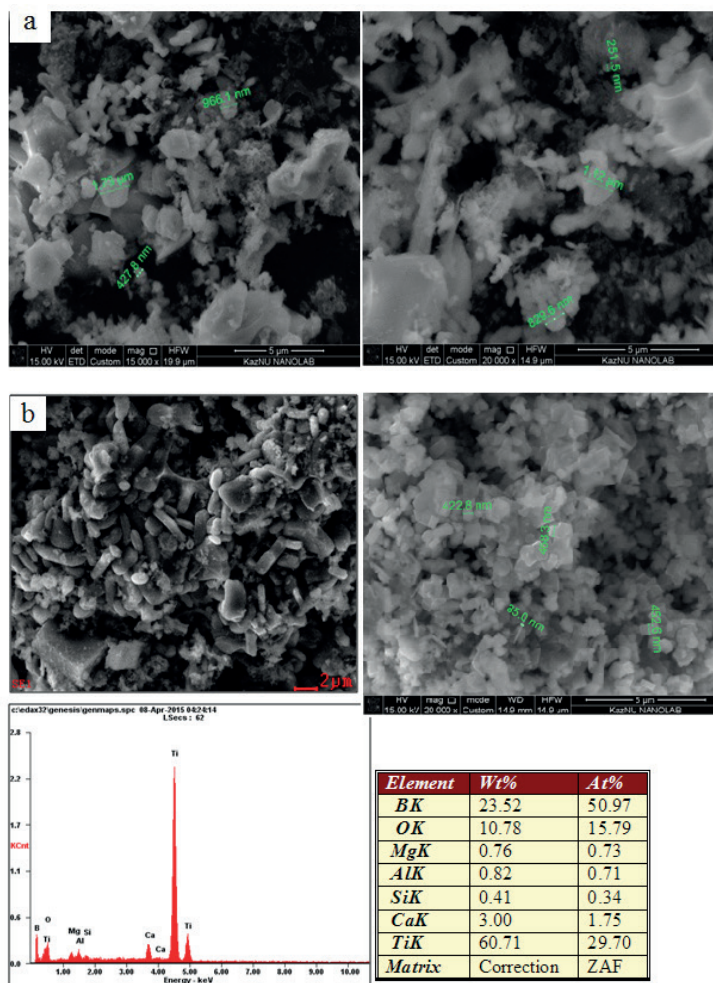


Рис. 4. Микроструктура продуктов CBC и элементный анализ (SEM) системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) – Mg (а–без МА, б– 5 мин МА).

На рисунке 4б представлена микроструктура и элементный анализ (SEM, EDAX) CBC – продукта после 5 минутной предварительной механоактивации исходных реагентов системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) – Mg. Применение предварительной МА способствует образованию наноразмерных частиц борида титана.

Методом электронной микроскопии показано образование кристаллических фаз продуктов горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) – Mg (рисунок 5) без предварительной МА и после предварительной МА образование наноразмерных частиц.

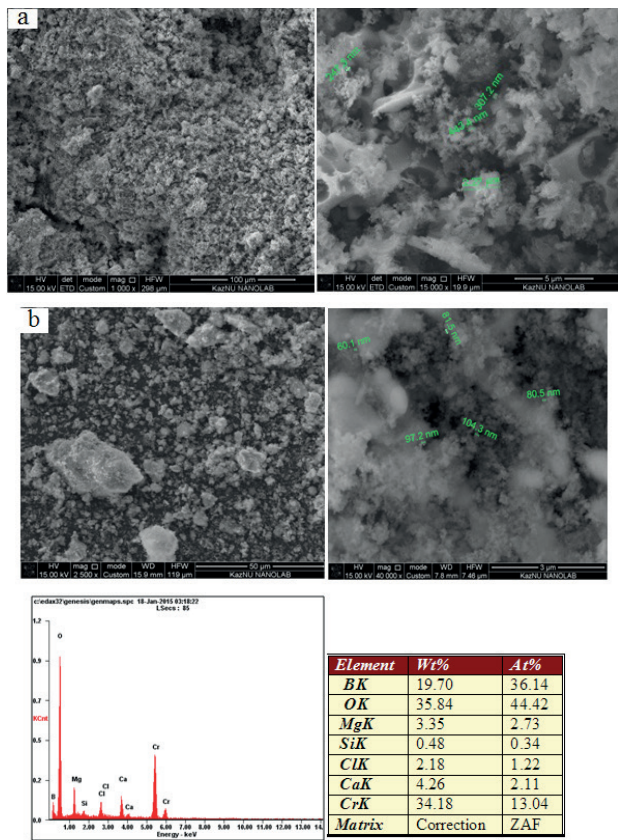


Рис. 5. Микроструктура продуктов СВС системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) – Mg (а–без МА , б– 5 мин МА).

Для СВ-синтеза борид циркония в качестве исходных компонентов использовали цирконовый концентрат (ZrSiO_4) Обуховского месторождения РК, боратовую руду, в качестве восстановителя порошок магния. Определили оптимальные составы компонентов шихты, режимы комплексного воздействия предварительной МА.

В таблице 3 приведены результаты рентгенофазового анализа после обработки конечных продуктов синтеза соляной кислотой, в течение 90 минут. Время предварительной активации шихты 10 минут, давление в реакторе 10 атм.

Таблица 3. Состав продуктов СВС системы $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ в среде аргона (10атм).

Состав шихты $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-nMg}$	Продукты СВС,%			
	ZrB2	ZrB	MgO	Zr0.904Mg0.096O1.904
31%	94,7	3,3	2,0	-
38%	52,2	8,5	11,7	27,6
24%	31,3	4,7	22,6	41,4

Из таблицы 3 видно, что оптимальным является состав с 31 масс.% магния 10 минут предварительной МА компонентов, а также проведение синтеза при давлении 10 атм аргона.

На рисунках 5 представлена морфология и микроструктура, полученные методом электронной микроскопии. Определено образование наноразмерных волокон диаметром 46,1 нм и 91,3 нм диборида циркония.

Таким образом, показано, что комплексное использование МА и СВС дает возможность получить субмикронный и наноразмерный порошок диборидов металлов в инертной среде при использовании в качестве восстановителя магния, боратовой руды и оксидов соответствующих металлов. Установлено, что применение предварительной механической активации способствует образованию наноразмерных частиц тугоплавких порошков боридов титана, хрома и циркония.

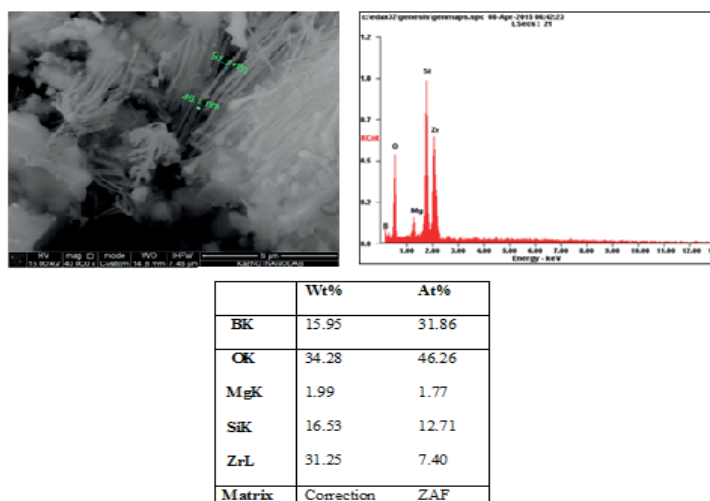


Рис. 5. Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$

2. Синтез сверхпроводников на основе диборида магния.

В установке высокого давления синтезирован диборид магния с различным содержанием микрочастиц оксидов меди, бария и иттрия (0,3–7%). Выбор оксидов металлов для допирования диборида магния обусловлен желанием повысить концентрацию свободных вакансий в материале, т.к. в процессе синтеза оксиды будут восстанавливаться до металлов с образованием дефектов и свободных дырок в борных плоскостях, что в свою очередь будет положительно влиять на сверхпроводящие свойства композита.

По данным рентгенофазового анализа в системе Mg-B-CuO образовались следующие фазы: диборид магния (59–72 %), оксид магния (20–23%), и интерметаллидная фаза CuMg_2 , а также было обнаружено незначительное количество непрореагировавшего магния.

Из таблицы 4 видно, что при допировании диборида магния оксидом меди с 1% по 7%, выход основной фазы MgB_2 уменьшается в конечном про-

дукте от 72% до 59%, но с одновременным увеличением допирующей фазы CuMg_2 . Установлено, что увеличение содержания этой фазы до 3 масс.% в продукте синтеза приводит к незначительному повышению критической температуры перехода.

Таблица 4. Результаты РФА после СВ-синтеза.

Наименования образца	Результаты РФА, масс. %				
	MgO	MgB ₄	MgB ₂	Mg	CuMg ₂
А	20,6	–	71,7	6,5	1,2
Б	22,9	–	69,3	4,1	3,7
В	21,1	6,6	67,5	–	2,9
Г	22,7	6,4	59,2	4,5	7,1

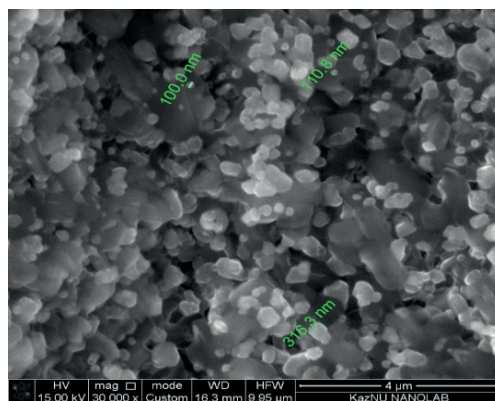


Рис. 6. Микрофотография диборида магния, допированного оксидом меди.

На рисунке 6, приведена микроструктура допированного оксидом меди диборида магния. Из рисунка видно, что образец состоит из плотноупакованных частиц округлой и неправильной кубической формы. Имеет место наличие незначительных пустот и микропор. Важной характеристикой является средний размер частиц, который находится в пределах 250 нм, именно размер частиц является определяющим фактором для величины критической плотности тока.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов диборида магния допированного микрочастицами оксида бария и иттрия показал, что конечный продукт состоит в основном из сверхпроводящей фазы MgB_2 и содержит небольшие примесные фазы как MgO , MgB_4 , BaB_2 , BaB_6 и на прореагировавший Mg (таблица 5).

Таблица 5. Результаты РФА анализа для систем $\text{Mg} - \text{B} - \text{BaO}$ и $\text{Mg} - \text{B} - \text{Y}_2\text{O}_3$.

Соотношение компонентов	Результаты РФА, % масс.							
	MgB ₂	MgB ₄	MgO	Mg	BaB ₂	BaB ₆	Y ₂ O ₃	YB ₄
Mg+B	94.2	-	5.8	-	-	-		
MgB ₂ + 0.3 масс.% BaO	85.6	3.2	6.8	1.9	2.1	0.3	-	-

MgB ₂ + 0.7 масс.% BaO	91.7	2.3	5.4	-	-	0.7	-	-
MgB ₂ + 1 масс.% BaO	88.4	2.2	7.7	-	-	1.7	-	-
MgB ₂ + 5 масс.% BaO	88.1	1.9	8.1	-	-	2.0	-	-
MgB ₂ + 0.3% масс. Y ₂ O ₃	90.4	1.7	7.7	0.5	-	-	0.3	-
MgB ₂ + 0.7% масс. Y ₂ O ₃	88.9	1.9	6.3	1.8	-	-	0.5	0.6
MgB ₂ + 1% масс. Y ₂ O ₃	82.4	2.8	9.0	2.0	-	-	1.6	2.2
MgB ₂ + 5% масс. Y ₂ O ₃	82.3	3.5	8.3	-	-	-	1.9	2.8

С увеличением содержания оксида бария в образце, монотонно возрастает присутствие фазы BaB₆, которая в свою очередь положительно влияет на сверхпроводящие свойства композита на основе диборида магния. А в системе с оксидом иттрия конечный продукт состоит в основном из сверхпроводящей фазы MgB₂ и содержит в небольшом количестве примесные фазы как MgO, MgB₄, Y₂O₃, YB₄ и непрореагировавшие Mg и Y₂O₃. С увеличением содержания оксида иттрия постепенно возрастает образование полезной фазы YB₄, положительно влияющей на сверхпроводящие свойства композиционного материала на основе диборида магния.

По результатам СЭМ анализа (рис. 7) видно, что полученные образцы имеют средние размеры частиц в пределах от 100 до 400 нм и содержат небольшие микропоры.

Методом магнитометрических измерений (Quantum Design PPMS EverCool-II) в области температур 4.2—100 К и магнитных полей 10 Ое были измерены сверхпроводящие характеристики образцов. Обозначение (ZFC) Zero Field Cooled – это режим измерения при наложении постоянного магнитного поля в относительно низкой температурной области с увеличением ее величины выше характерного значения. Field Cooled (FC) – это режим измерения при наложении постоянного магнитного поля в относительно высокой температурной области с понижением ее величины ниже характерного значения. ZFC и FC указывают на наличие либо отсутствие магнитного поля при проведении измерений. ZFC – предварительное охлаждение образцов до $T < T_c$ (в нашем случае до $T = 4,2$ К) в отсутствии магнитного поля, а FC – при $H \neq 0$. На рисунке 6 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов системы Mg–B–MeO, измеренные в поле 10 Ое в режиме ZFC и FC. В этом случае образец охлаждается в нулевом внешнем магнитном поле от комнатной температуры до 4,2 К, после чего прикладывается малое магнитное поле (10 Ое). Далее в этом постоянном поле проводится измерение магнитного момента (ZFC) образца при увеличении температуры. И далее образец снова охлаждается до 4,2 К в этом же поле (FC).

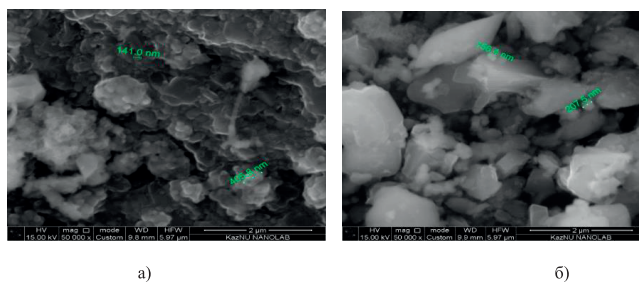


Рис. 7. Микрофотография диборида магния допированного микрочастицами : а) – оксида бария, б) – оксида иттрия.

При измерении температурных зависимостей от намагниченности образцов в системах $\text{Mg} - \text{B} - \text{MeO}$, было обнаружено уменьшение магнитного момента образцов при температурах $38 < T < 40$ К, предшествует резкому отклику магнитного момента в диамагнитное состояние при $T = 38.5 - 39.0$ К. Данная температура характеризует температуру перехода из нормального состояния в сверхпроводящее. Полученные данные свидетельствуют о зарождении сверхпроводящей фазы в образцах системы $\text{Mg} - \text{B} - \text{MeO}$, при температурах $38.5 - 39.0$ К (рис. 8).

Величину предела критической плотности тока образцов рассчитали с использованием формулы Бина (6): $J_c = 30 \cdot \Delta M / d$, где J_c - плотность критического тока образцов, d - средний размер частиц, в нашем случае в пределах $2,5 \cdot 10^{-5}$ см, ΔM - различие в уменьшении и увеличении кривой намагничивания (из кривых гистерезиса, рисунок 8 г). При использовании данной формулы нами были найдены значения критической плотности тока порошков MgB_2 , содержащих оксиды металлов при разных концентрациях в собственном магнитном поле при 5 К (таблица 6).

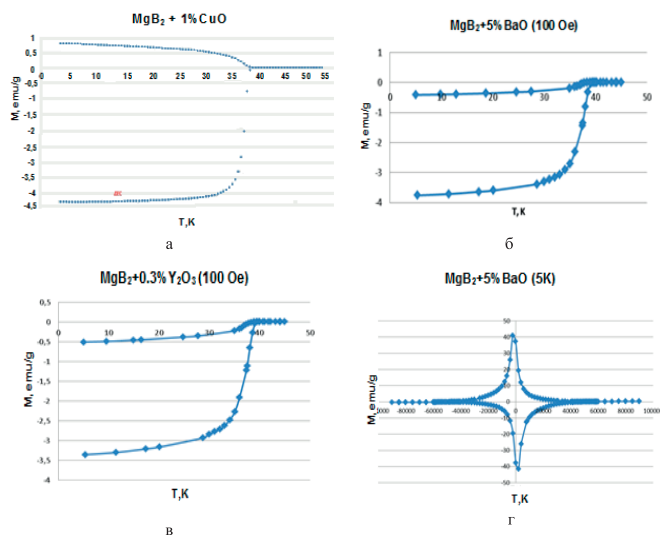


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности в системах Mg–B–MeO а – CuO, б – BaO, в – Y₂O₃, г – магнитный гистерезис.

Таким образом, подобраны оптимальные условия СВ-синтеза сверхпроводников на основе MgB_2 , с различными дозами допирующих добавок CuO , Y_2O_3 и BaO . Установлено, что увеличение содержания допирующих компонентов в исходной смеси приводит к формированию полезных фаз, которые, в свою очередь, положительно влияют на сверхпроводящие свойства композиционного материала на основе диборида магния, действуя как пиннинг-овые центры. Показано, что содержание допирующих агентов существенно влияет на размер кристаллитов в конечном продукте синтеза с увеличением содержания от 0,3 % до 5 % размер зерна монотонно уменьшается, что повышает значение критической плотности тока образца на несколько порядков.

Таблица 6. Сравнение сверхпроводящих параметров для различных систем.

№	Наименование системы	Критическая температура, T_c , К	Критическая плотность тока J_c , А/см ²		
			В отсутствии внешнего поля	При воздействии внешнего поля 2 Тесла	При воздействии внешнего поля 4 Тесла
1	Система $Mg+B$	39,07	$2,0 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$0,8 \cdot 10^4$
2	Система $Mg+B+CuO$	39,0	$2,3 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^6$	$0,2 \cdot 10^5$
3	Система $Mg+B+Y_2O_3$	39,05	$1,6 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	$0,6 \cdot 10^5$
4	Система $Mg+B+BaO$	39,0	$1,9 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	$0,7 \cdot 10^5$

Путем магнитометрических измерений, определены параметры критической температуры перехода в системах $B-Mg-MeO$. Рассчитаны пределы плотности тока в СВС порошках, которые находятся в интервале $1-2,3 \cdot 10^8$ А/см². Установлено, что оптимальное значение J_c и T_c было получено для образцов, содержащих в своем составе 0,3 – 0,5 % оксида бария. Эти сверхпроводящие композиты показали наиболее высокие показатели плотности тока даже под воздействием высоких магнитных полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Трефилов В.И. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 367 с.
2. Raimkhanova D. S., Abdulkarimova R. G., Mansurov Z.A. Research of Nanostructure Formation During SHS of Boride Containing Composite Materials // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. Vol.2. – P.66–69.
3. Хужамурадова Г.А., Абдулкаримова Р.Г. Синтез нанопорошков TiB_2 в режиме горения // Известия НАН РК – 2015, № 2 – С. 23–28.
4. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 102 с.
5. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157–170.
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.

7. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григольева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.– Новосибирск; Параллель, 2008. – 168с. Nagamatsu J. et al, Nature, 410, 63 (2001)
8. Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура //Успехи химии. – 2001 – 70(9) с. 812–829
9. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H., Belenky L.J. et al. High Critical Current Density and Enhanced Irreversibility Field in Superconducting MgB_2 Thin Films // Nature. 2001., V.411, P.558–560.
10. An J.M. and Pickett W.E. Superconductivity of MgB_2 : Covalent Bonds Driven Metallic //Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol.86. – P.4366.
11. Prikhna T.A., Shapovalov A.P., Kozyrev A.V., Moshchil V.E., Sverdun V.B., Belogolovskiy M.A., Grechnev G.E., Boutko V.G., Gusev A.A. Formation of nanostructure in magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics Low Temperature Physics. 2016. T. 42. № 5. С. 380–394.
12. Karpinski J., Angst M, Jun J., Kazakov S.M., Puzniak R, Wisniewski A, MgB_2 single crystals: high pressure growth and physical properties Superconductor. Science and Technology 16 (2003), pp. 34–46.
13. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H., Belenky L.J. et al. High Critical Current Density and Enhanced Irreversibility Field in Superconducting MgB_2 Thin Films // Nature. –2001. – Vol.411. – P.558–560
14. Da Xu, Dongliang Wang, Chen Li, Pusheng Yuan, Xianping Zhang, Chao Yao, Chiheng Dong, He Huang, Microstructure and superconducting properties of nanocarbon–doped internal Mg diffusion–processed MgB_2 wires fabricated using different boron powders Superconductor Science and Technology, 29 (2016), pp. 345–351.
15. Tolendiuly S., Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Martyrosyan K.S., The effect of MWCNT addition on superconducting properties of MgB_2 fabricated by high pressure combustion synthesis, Int. J. SHS, 2016, vol. 25, no.2

ГЛАВА 22

ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Алымов М.И., Гуляев П.Ю., Долматов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, РФ, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, ИСМАН, Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск

DOI: 10.31857/S9785907036383000022

ВВЕДЕНИЕ

Стратегия развития Арктической зоны Российской Федерации [1], а также международные программы сотрудничества предъявляют особые требования к решениям, используемым в технике и технологии [2]. Специфические условия окружающей среды, такие как вечная мерзлота, низкие температуры эксплуатации, снежно-ледовый покров и удаленность от населенных центров с развитой энергетической и производственно-ремонтной базой, однозначно определяют преимущество энерго- ресурсосберегающих технологий, к которым относятся методы внепечной металлургии, использующие прямой синтез материалов в волне твердопламенного горения [3, 4] и минимизирующие экологический след от их применения. Сочетание точности компьютерной распечатки на обычных 3D-принтерах выплавляемых форм из ABS-пластика с простотой процесса формовки в них порошковых горючих смесей открывает широкие перспективы развития гибридных аддитивно-интегральных технологий порошковой металлургии на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. Интегральные СВС-технологии, реализующие идею производства готовых изделий из формованных смесей в непрерывной волне технологического горения на основе роторных линий [6], дают возможность создания мобильных установок малотоннажного производства расходных деталей машин, непосредственно в районах освоения Севера. Важнейшим показателем жизнеспособности СВС-технологий в Арктике является потенциальная устойчивость к экстремальным условиям эксплуатации, решать которую нужно методами экспресс-диагностики режимов потери тепловой устойчивости технологического горения в условиях повышенного теплоотвода, при низких температурах окружающей среды. Особое внимание уделяется контролю устойчивости волны горения СВС в пористых, неплотноупакованных и низкоэкзотермичных смесях металлических порошков Ni, Ti, Al. Все рассматриваемые ниже решения задачи экспресс-диагностики нестабильных режимов твердопламенного горения ориентированы исключительно на применение бесконтактных методов микропиromетрии [7] и высоко-

скоростных streak-видеокамер [8]. За последние три десятилетия они стали общедоступным и надежным инструментом изучения быстропротекающих процессов взрыва и горения, ударных волн [9]. Анализ получаемых видеоданных в современных системах обработки изображений, позволяет в режиме реального времени экспериментально исследовать критерии устойчивости горения [10].

Основы экспресс-контроля макрокинетических параметров волны горения

Теоретические основы количественного анализа устойчивости режимов горения были заложены в работах Зельдовича [11], где был фактически предсказан визуальный признак распада фронта теплодиффузионного пламени на мелкие тепловые структуры, и Баренблатта [12], в которой введены все приводимые ниже основные характеристические масштабы для анализа устойчивости фронта горения в виде модели малых возмущений:

$$x=f(y, t)=\varepsilon \exp(iky+i\omega t+\varphi t) \sim \varepsilon \exp(\varphi t) \sin(ky), \quad (1)$$

где: $f(y, t)$ – поверхность фронта горения; ε – малая величина; k – волновое число поперечного возмущения; ω – круговая частота для времени термохимической индукции; φ – декремент температурного затухания михельсоновской зоны прогрева (см. рис 1.).

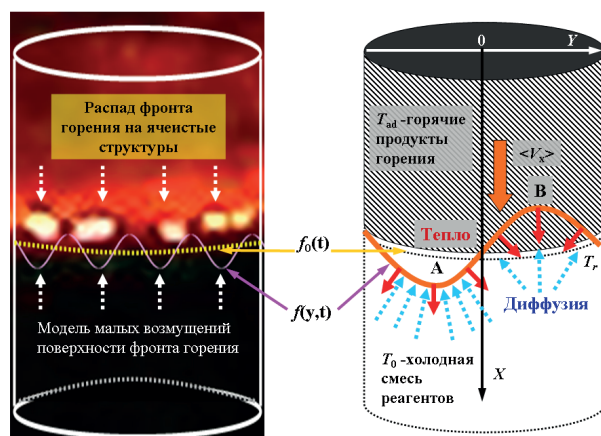


Рис. 1. Визуальные признаки неустойчивости плоского фронта горения $f_0(t)$. Слева – изображение тепловой структуры очагов реакции в волне горения СВС; справа – модель малого возмущения поверхности $f(y,t)$; $\langle V_x \rangle$ – постоянная скорость распространения невозмущенного плоского фронта горения $f_0(t)$ вдоль оси ОХ образца.

Изменение визуально наблюдаемой скорости сгорания образца V_* вдоль оси ОХ связано с локальной кривизной фронта горения следующим соотношением:

$$V^* = \langle V_x \rangle + \frac{E(D-\alpha)}{2RT_{ad}} \times \frac{\partial^2 f(y,t)}{\partial y^2}. \quad (2)$$

Здесь обозначены: $\langle V_x \rangle$ - невозмущенная скорость распространения плоского фронта; E – энергия активации; T_{ad} – температура горения; D – коэффициент диффузии компонента топливной смеси; α – коэффициент температуропроводности смеси порошков. Следует отметить, что для исследуемого нами случая технологического горения в условиях Арктики, температура реакции горения T_r , в зоне малого возмущения, может отличаться от адиабатической температуры невозмущенного горения T_{ad} при $D \neq \alpha$, поэтому обычное допущение о том, что количество вступившего в реакцию вещества:

$m \sim \exp(-E/RT_r)$ - однозначно связано и прямо пропорционально наблюдаемой скорости продвижения зоны реакции по исследуемому образцу, справедливо лишь в случае движения плоского фронта $f_0(t)$ с постоянной скоростью $\langle V_x \rangle$. В рассматриваемых условиях такой пропорциональности нет, и кинетика горения выражается более сложной зависимостью:

$$\frac{\delta m}{m} = \frac{E(T_{ad} - T_0)}{2RT_{ad}^2} h e^{iky + i\omega t + \phi t} = Ze \times h e^{iky + i\omega t + \phi t} = \left(\varepsilon \frac{\langle V_0 \rangle}{D} - \frac{D}{\langle V_0 \rangle} \eta r_3 \right) e^{iky + i\omega t + \phi t} \quad (3)$$

где $Ze = E(T_{ad} - T_0)/2RT_{ad}^2$ - число Зельдовича; h - безразмерный коэффициент эффективности теплопереноса из зоны реакции; ε - тепловая полуширина ячеистой структуры за фронтом горения; η - безразмерный коэффициент эффективности диффузионного переноса реагента в зону реакции; r_3 – пространственный декремент затухания (волновое число) диффузионного потока в зону реакции по направлению ОХ.

Приведем основные соотношения между пространственными масштабами волновых чисел тепловых и диффузионных процессов переноса, которые наблюдаются в окрестности малого периодического возмущения фронта горения, согласно работе [12]:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{\langle V_0 \rangle}{2\alpha} + \sqrt{\frac{\langle V_0^2 \rangle}{2\alpha^2} + k^2 + \frac{(\phi + i\omega)}{\alpha}} && \text{- зона В на рис. 1 } (x < 0); \\ r_2 &= -\frac{\langle V_0 \rangle}{2\alpha} + \sqrt{\frac{\langle V_0^2 \rangle}{2\alpha^2} + k^2 + \frac{(\phi + i\omega)}{\alpha}} && \text{- зона А на рис. 1 } (x > 0); \\ r_3 &= \frac{\langle V_0 \rangle}{2D} + \sqrt{\frac{\langle V_0^2 \rangle}{2D^2} + k^2 + \frac{(\phi + i\omega)}{D}} && \text{- зона В на рис 1. } (x < 0) \end{aligned} \quad (4)$$

Температура реакции технологического горения, в возмущенном волновом фронте, должна удовлетворять условиям:

$$T_r = T_{ad} + (T_{ad} - T_0) h \times e^{iky + i\omega t + \phi t} \quad (5)$$

которые составляют теоретическую основу для разработки простейших методик экспресс контроля температурной устойчивости волны технологического горения в Арктических условиях.

В современных работах, совершенствующих методы анализа термодиффузионной неустойчивости горения Зельдовича- Баренблатта, успешно раз-

рабатываются специализированные направления термодинамического и нелинейного динамического анализа процессов неравновесного горения волны СВС [13, 14]. Стремительно развиваются методы математического моделирования, позволяющие учитывать влияние физических механизмов теплопроводности, диффузии и интенсивный межфазовый теплообмен [15, 16] и достоверно описывать возникновение пространственных тепловых структур в волне горения [17]. Особый интерес, для применения СВС-технологий в районах Крайнего Севера, представляют новые теплофизические эффекты лучистого теплообмена в высокопористых материалах [18, 19], а также возникновение гистерезисной зависимости скорости реакции от температуры, в результате внесения локальных возмущений при диффузионной и гидродинамической неустойчивости [20]. В целом, для создания количественных критериев для оптической методов экспресс-диагностики неустойчивых режимов горения, вполне достаточно приведенных выше соотношений (1) – (5), с соответствующими уточнениями специфики горения высокопористых смесей порошков системы Ni-Al, которую рассмотрим ниже.

Новые технические возможности регистрации параметров волны горения

Проведенный выше анализ теоретических возможностей визуализации характерных признаков неустойчивых режимов горения по результатам скоростной видеосъемки и микропирометрии выявил очевидный факт, обязательного измерения двух взаимодополняющих макрокинетических параметров V^* и T_r , связанных со значениями невозмущенного стационарного фронта уравнениями (2) и (5). Рисунки 2 и 3 демонстрируют невозможность измерения скорости фронта V^* в неустойчивом режиме технологического горения, когда датчик канала А (рис. 3) попал в зону А (рис. 1), а датчик канала Б (рис. 3) попал в зону малого возмущения В (рис. 1).

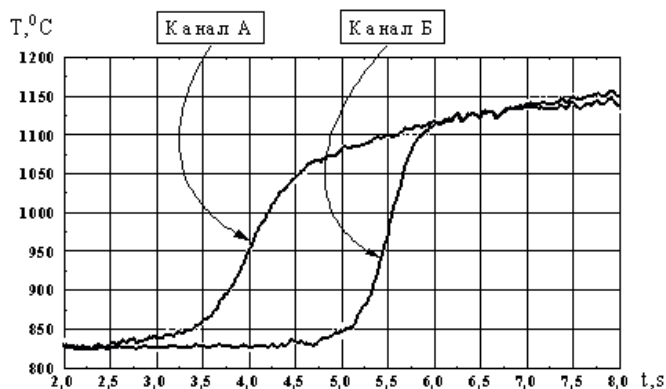


Рис. 2. Измерение скорости и температуры плоского стационарного фронта горения по двум термограммам от разнесенных на известное расстояние датчиков.

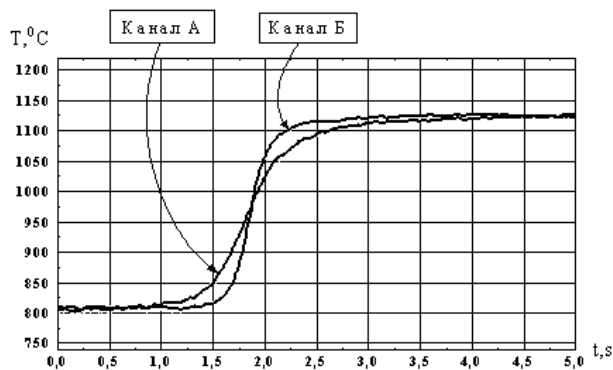


Рис. 3. Невозможность измерения скорости неустойчивого волнового фронта термопарным методом.

Переход на бесконтактные методы высокоскоростной микропирометрии сразу показал (см. рис. 4.), что термопарные методы измерения не только существенно искажают данные о температурном профиле волны горения, но и принципиально не могут замерить в неустойчивом режиме технологического горения мгновенное значение величины T_r [7], ввиду неустраняемой тепловой инерционности. Долгое игнорирование этого факта привело к известному противоречию старых теоретических положений и новых экспериментально наблюдаемых эффектов «дискретности» на масштабах микрогетерогенного горения [21].

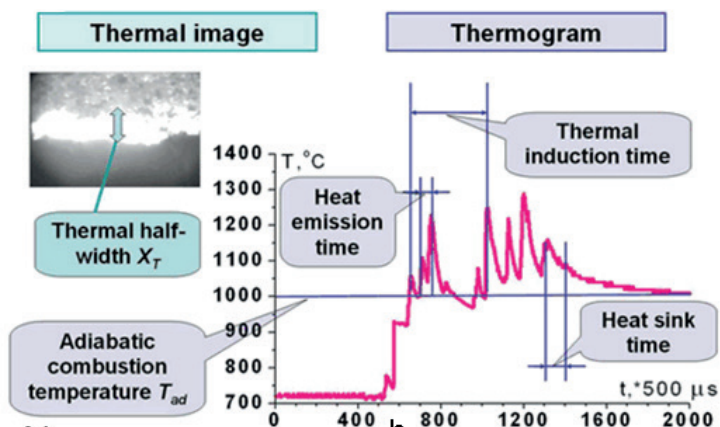


Рис. 4. Дополнительные возможности определения характеристических масштабов тепловой и диффузионной неустойчивости волны горения методами высокоскоростной микропирометрии.

На рис. 4. показан пример визуализации волны горения СВС, с использованием в качестве яркостного пирометра специально откалиброванной по температурному эталону высокоскоростной видеокамеры, который убедительно демонстрирует возможность измерения не только основных макрокинетических параметров (2) и (5), но и всех тепловых декрементов затухания (4) в теоретической модели Зельдовича-Баренблатта.

Измерение термограмм волны горения СВС в системе Ni-Al показано на рис. 5, где демонстрируется, недостижимая ранее, возможность измерения мгновенных температур с высокой точностью, обеспечивающей погрешность не более $\pm 0,5^\circ\text{K}$. Это позволяет проводить сопоставление термограмм с равновесной диаграммой состояния *in situ*, а также накапливать базу данных о неравновесном структурообразовании.

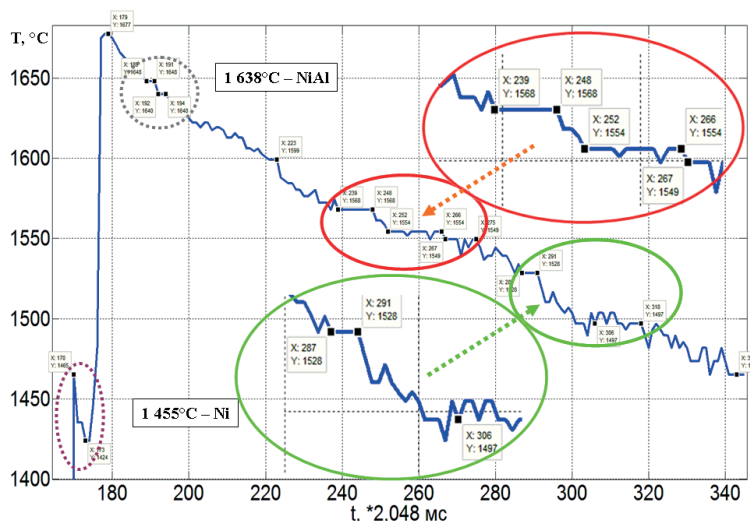


Рис. 5. Термограмма синтеза Ni_3Al в волне горения СВС с анализом образования промежуточных « виртуальных » интерметаллидов, отсутствующих на равновесной фазовой диаграмме состояний Ni-Al.

Присутствующие на термограмме, между температурами: плавления никеля и NiAl ($1455 - 1638^\circ\text{C}$), полочки плавления и характерные гистерезисные (разнонаправленные) вершины пирамидок плавления и кристаллизации в режиме концентрационного переохлаждения, убедительно доказывают существование на неравновесной фазовой диаграмме неизвестных ранее виртуальных интерметаллидов. Отклонение температур плавления в неравновесном состоянии точно соответствует, характерному для металлов, определенному теоретически интервалу в 10°C . При анализе закалочных процессов в волне технологического горения данная методика вне конкуренции по простоте и скорости выполнения. Автоматизация процесса сопоставления термограммы горения с фазовой диаграммой [6,7], позволяет быстро накапливать статистику в базе данных, для получения сведений о неравновесных условиях фазообразования.

Методы компьютерной реконструкции тепловой структуры волны горения

На основе совокупности кадров тепловизионной съемки распространения очагов горения и изображений этой же области образца до и после горения, программными средствами выполняется покадровая реконструкция

эволюции структуры смеси исходных порошков в спеченный конечный продукт под воздействием волны синтеза СВС (рис. 7).

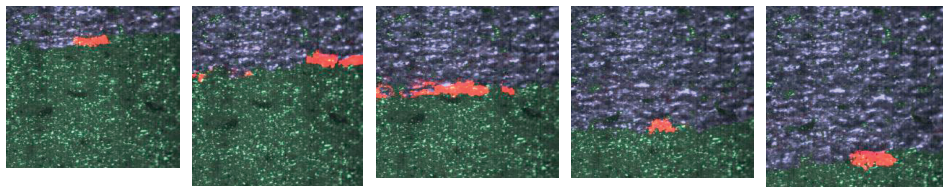


Рис. 7. Эволюция морфологии поверхности исследуемого образца в процессе СВС: зеленый - область исходной смеси порошков; красный - очаги волны горения; синий - область продукта реакции.

Такая реконструкция позволяет выявлять взаимосвязь места возникновения очагов, при распаде неустойчивой волны горения, с распределением в исходной смеси пор или части легкоплавкого компонента, а также наследование тепловой структуры волны СВС слоистыми образованиями в спеченном продукте, называемыми «блинчиками» Мержанова. Более интересный результат дает реконструкция последовательности зажигания микроочагов, представленная на рис. 8.

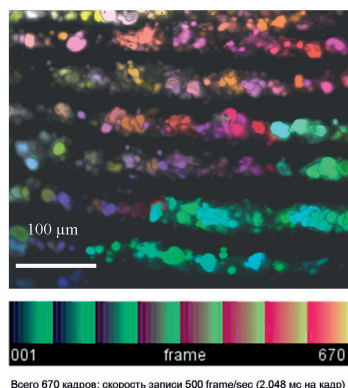


Рис. 8. Топография и последовательность возникновения тепловых структур в волне горения СВС с хроматической шкалой времени зажигания.

Возможность мгновенного измерения размера очага волнового фронта горения, в процессе его распространения по образцу, дало повод верифицировать уравнение (2) для скорости сгорания образца вдоль оси ОХ. Полагая, что величина кривизны фронта горения может быть оценена обратной величиной визуально определяемых размеров или радиусов микроочагов, получили экспериментальную зависимость мгновенной скорости движения очага от его размера, показанную на рис. 9.

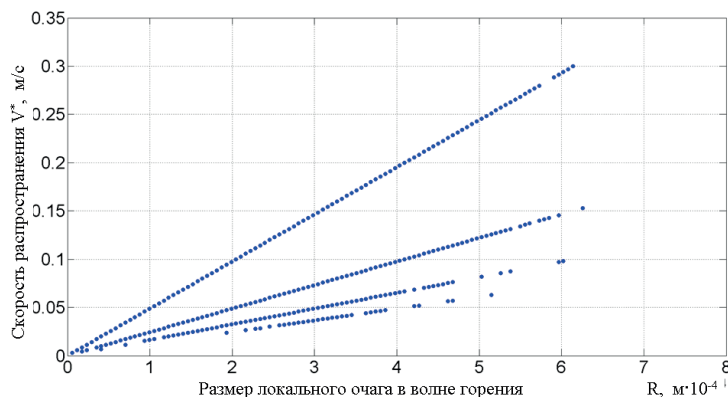


Рис. 9. Зависимость скорости движения от размера очага волны горения для Ni_3Al .

Новым и неожиданным явлением оказалось одновременное наличие, в одной волне горения, набора из нескольких линейных зависимостей, что говорит о дисперсионном законе в механизме движения очагов реакции по образцу, подобного оптическим дисперсионным законам для коэффициента преломления. Таким образом, общая волна горения представляет собой суперпозицию конечного числа некогерентных элементарных волн. Это весьма важный экспериментальный результат, меняющий постановку вопроса о корректном введении понятий «макрокинетических» параметров. Очевидно, что в данном случае результаты теоретического анализа Зельдовича-Баренблатта неприменимы для оценки скорости фронта по уравнению (2), а наиболее близким может оказаться режим «фингер-горения», который характерен для случая гидродинамической неустойчивости волны фильтрационного горения [24]. Закономерен вопрос о разработке нового подхода к описанию режимов неустойчивого горения в классических терминах пространственной и временной когерентности волнового фронта.

Дальнейшее исследование горения данной системы, при внесении инертных добавок, ставило целью определение предельно допустимой массовой доли инерта, при которой возникает потеря тепловой устойчивости волны горения СВ-синтеза. Приводимые ниже результаты не менее удивительны, чем обнаруженный дисперсионный закон скорости горения и могут иметь общий физический механизм. Методика эксперимента состояла в определении средней скорости V и температуры T фронта горения СВ-синтеза эквимольярной смеси порошков никеля (ПНК-УТЗ) и алюминия (ПА-4) с инертной добавкой порошка из конечных продуктов синтеза Ni_3Al , массовая доля которого Δ изменялась от 0 до 30% с шагом в 2,5%. Выбор добавки обусловлен тем, что одинаковая теплоемкость инерта и продуктов синтеза позволяет оценить эффективность внутреннего теплоотвода, при изменении дисперсности добавки в условиях равных массовых долей порошков. Экспериментальные диаграммы $V=f(T)$ состояния волны горения приведены ниже на рис. 10- рис. 12 для различной дисперсности инерта.

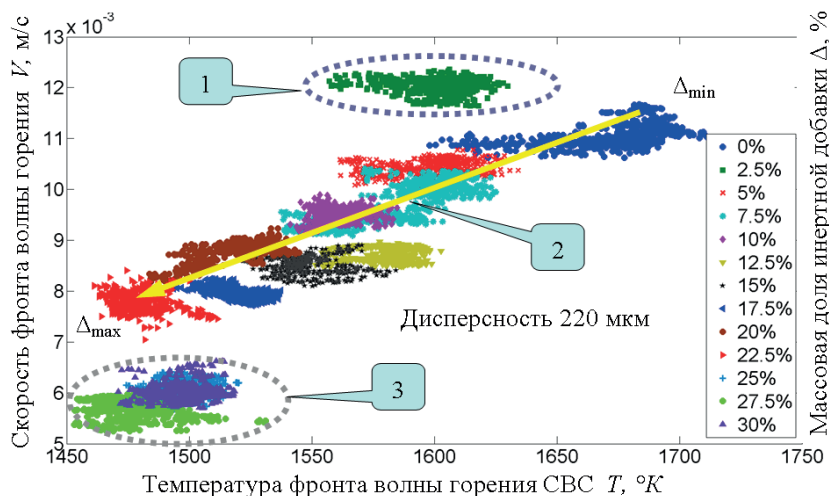


Рис. 10. Диапазон тепловой устойчивости режима горения для крупной дисперсности инерта.

На всех диаграммах тепловой устойчивости СВ-синтеза можно выделить три характерные области: 1 и 3 – известные предельные режимы горения, соответственно диффузионно-гидродинамической неустойчивости (вверху) и тепловой неустойчивости (внизу), 2- линейная область «управляемого» СВС.

Линейная зависимость косвенно может объясняться ранее описанным эффектом линейной зависимости скорости от размера очага фронта горения, если для температуры фронта справедливо уравнение (4) в приближении Зельдовича-Баренблатта.

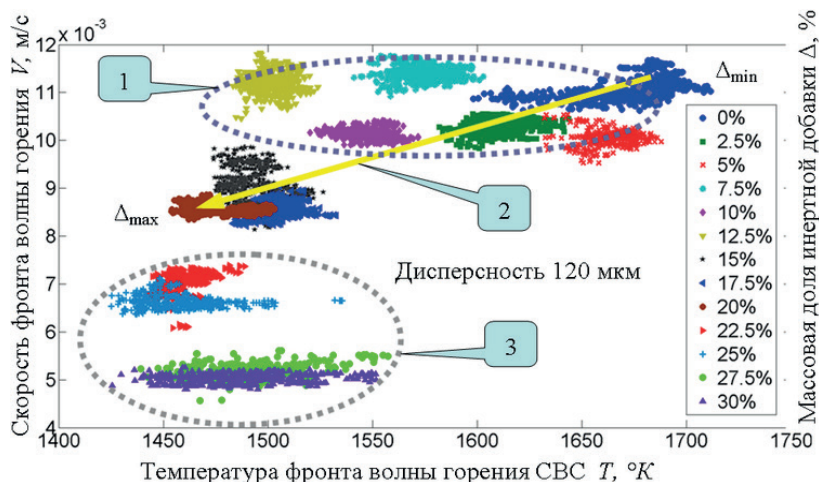


Рис. 11. Диапазон тепловой устойчивости режима горения для средней дисперсности инерта.

Уменьшении дисперсности приводит к исчезновению области «управляемого» СВ-синтеза.

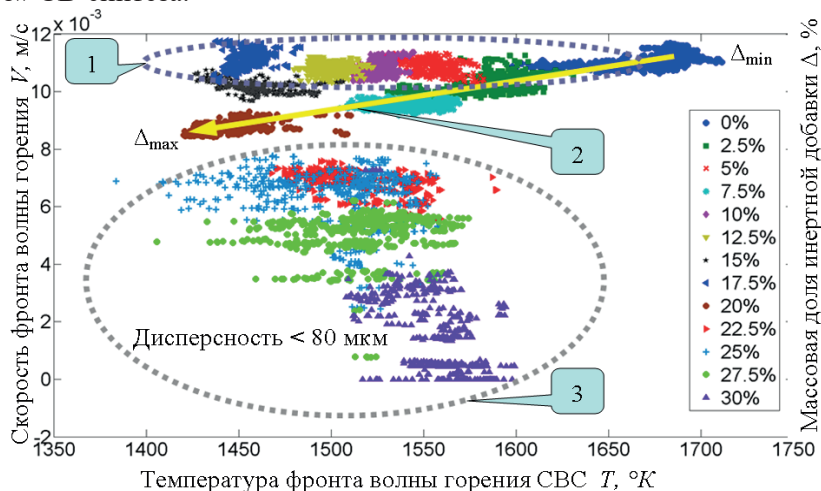


Рис. 12. Диапазон тепловой устойчивости режима горения для малой дисперсности инерта.

Увеличение контактной поверхности теплоотвода в инерт приводит в области 3 к появлению гистерезисной зависимости скорости реакции СВ-синтеза от температуры. Такое явление теоретически предсказано для автоволновых или цепных химических реакций [20], но дополнительным подтверждением может быть явно выраженный температурный гистерезис, обнаруженный при горении сильно разбавленной инертной системы Ti-CuO_2 [29], приведенный на рис. 13.

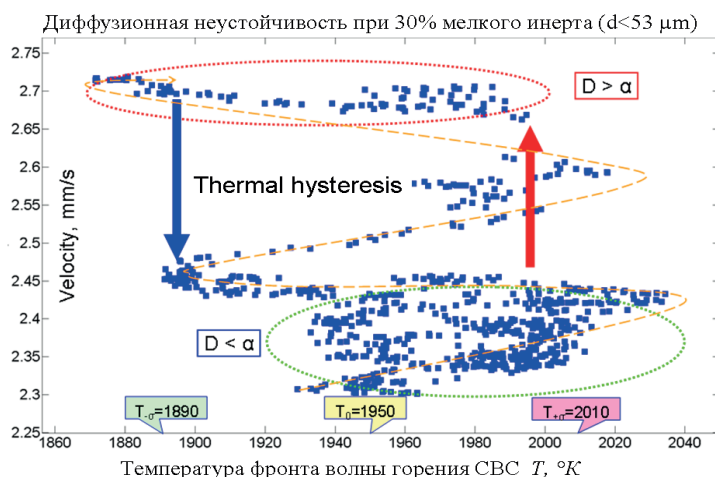


Рис. 13. Температурный гистерезис волны горения, при 30% разбавлении инертной системы: $2\text{CuO} + \text{Ti} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{TiO}_2$.

В данном случае, для процессов твердопламенного горения эксперимен-

тально подтвержден критерий Юм-Розери об устойчивости химической реакции при разбавлении до 15%, что соответствует области 1 термостимулированной диффузии, где $D > \alpha$. Впервые на диаграмме горения обнаружена стационарная область 2, соответствующая «эстафетному» режиму горения, где $D \approx \alpha$ и скорость горения прямо пропорциональна температуре, а при крупной дисперсности инерта линейно зависит от его массовой доли. Предельное значение инертной добавки ограничивается областью термической неустойчивости 3, где $D < \alpha$ уменьшается с ростом дисперсности, из-за повышенной теплоотдачи волны горения в холодный инерт.

Визуализация когерентности волны горения методами хроноскопии

Для распознавания нестационарных явлений, которые возникают в результате потери тепловой устойчивости волны и разрыва фронта реакции на несколько высокотемпературных очагов, удобно применять методы дифференциальной хроноскопии с последующим Фурье или Трасе-анализом [25]. Такой подход позволяет сформулировать задачу распознавания термодиффузионной неустойчивости волны горения СВ-синтеза в классической постановке вопроса о пространственной и временной когерентности волнового фронта.

Пространственная дифференциальная хроноскопия (ДХС) - метод двумерной визуализации движения бинаризованных по заданному порогу яркости потока видеоданных, при котором одна из пространственных координат заменяется координатой времени, а производная по времени данной координаты играет роль яркости потока видеоданных [26]. В зависимости от задачи анализа, порог бинаризации выбирается по характерным температурам зажигания или фазовых переходов, что важно для исследования кинетики СВС [27, 28].

Исходным форматом данных является avi-файл видеозаписи, из которого вырезается последовательность статических кадров в интервале исследуемого промежутка времени, как показано на рис. 14(a).

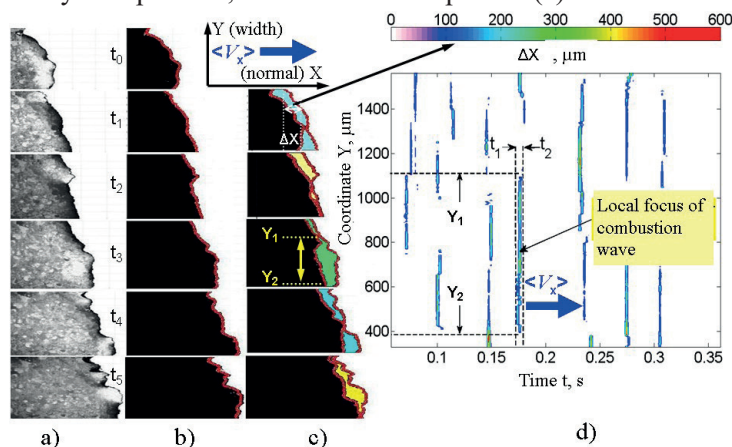


Рис. 14. Этапы получения дифференциальной хронограммы волны горения.

Пространственное разрешение в 5,85 мкм/пиксель обеспечивает увеличение оптической системы микроскопа МБС-10, а временное разрешение Δt от 20 мкс до 2 мс на кадр обеспечивает частота опроса фотоматрицы в формате кадра (1200*800 pxl). В нашем примере частота кадров была 500 Гц. При калибровке видеокамеры по температурному эталону (лампа ТРУ 1100-2350) значения яркостей кадра $R_i(x,y)$ можно заменить полем «яркостных» температур $T_i(x,y)$, где x - строчная координата пикселя ($1 < x < 1200$), y - координата в столбце ($1 < y < 800$), $t = t_0 + N \Delta t$ – отсчет времени текущего кадра в выбранной серии, если t_0 – время начала видеозаписи, N - номер кадра в серии.

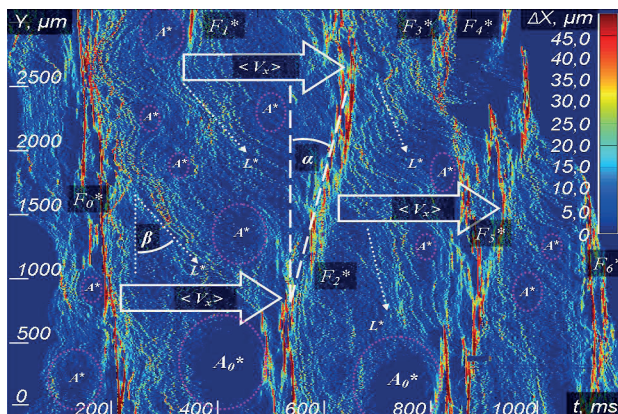
Методика построения ДХС включает в себя три последовательных этапа:

1. Пороговая бинаризация 2-мерного изображения $R_i(x,y)$, для выделения 1-мерной кривой фронта горения (рис. 14b). На практике, порог выбирается по значению яркости характеристической температуры зажигания ($0,7 R_{max}$), но теоретически координата $X_i(y)$ фронта горения соответствует перегибу температурного профиля и должна определяться по координате x максимума градиента $T_i(x,y)$ в каждой строке y . В программе ImageJ это легко сделать с помощью процедуры выделения контура градиентными масками Лапласа. 2. Межкадровая разность координат $\Delta X_i(y) = X_i(y) - X_{i-\Delta t}(y)$ фронта горения по каждой строке y изображения (рис. 14с). Очевидно, что эта величина характеризует мгновенную нормальную составляющую скорости распространения волны СВС вдоль образца, а также размер локального очага микрогетерогенного горения. Например, как видно на рис. 14(с), в строках с координатами Y_1 и Y_2 не наблюдается межкадрового движения фронта горения ($\Delta X_i(y) = 0$), но во всех промежуточных строках фронт продвинулся в среднем на одинаковое расстояние ΔX , то характеристический размер локального очага можно оценить величиной $S = \Delta X(Y_1 - Y_2)$.

3. Замена координат нормальной составляющей x (номер пикселя в строке) скорости движения фронта горения на координату времени t (номер кадра в серии), позволяет упорядочить графическое отображение «когерентных» (одновременно согласованных) процессов в виде карты ДХС. Как показано на рис. 14(д), отдельные очаги микрогетерогенного горения приобретают упорядоченный вид квазипериодической волновой структуры, временная когерентность которой определяется одинаковым периодом термохимической индукции между слоями, а пространственная когерентность – конкуренцией механизмов теплопроводности и диффузии при нарушении гомогенности состава соседних слоев и их плотности. При замене переменных $x = \langle V_x \rangle t$ хронограмма становится полем мгновенных скоростей $V(x,y)$ теплопереноса.

На рис. 15(а) показан пример микро-видеосъемки 2D-поля $T(x,y)$ температур волны горения в момент времени t , а на рис 15(б) принцип измерения средней скорости волны горения $\langle V_x \rangle$ вдоль выделенной строки с координатой Y [3]. Высокое пространственное разрешение (1200x800 pxl), малое время мультиэкспозиции (30ns) и межкадровый интервал ($\Delta t \leq 1\text{ms}$) обеспечивают подробный анализ эволюции тонкой тепловой структуры волны горения СВС.

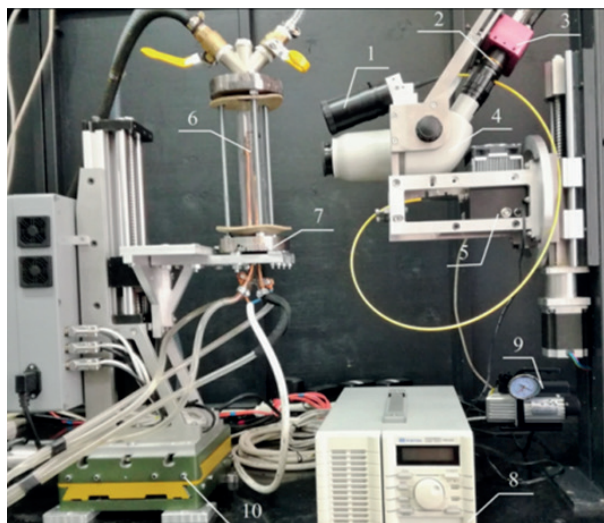
Конечный результат 2D-визуализации теплопереноса волны СВС получен путем межкадровой разности координат $\Delta X(t,y)=X(t,y)-X(t-\Delta t,y)$ волнового фронта по всей серии тепловизионных видеок кадров и приведен на рис. 16.



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

Приборы и методы экспресс-контроля

Для регистрации распространения волны горения СВС использовался оптико-электронный комплекс микропирометрии наносекундного разрешения на базе сверхскоростной телевизионной камеры «ВидеоСпринтNG» (ЗАО НПК Видеоскан, Россия) с электронно-оптическим преобразователем-фотоумножителем на микроканальной пластине и оптическим затвором «Nano-Gate» [24]. Телевизионные измерительные комплексы на основе высокоскоростных CMOS-фотоматриц, использующие в канале оптико-электронного преобразования функциональные режимы мультиэкспозиции и «глобального затвора» [25], значительно расширяют возможности изучения быстрых процессов горения СВС за счет многократной регистрации изображения движущегося объекта с наносекундными задержками между кадрами.



- 1 – оптическая система спектрального канала комплекса (Computar MLH-10x);
- 2 – полосовые светофильтры (SL-525-40, SL-725-40) в тепловизионных каналах;
- 3 – цифровая камера Photonfocus MV1-D1024E-CL;
- 4 – стереомикроскоп Альтами CM0655; 5 – спектрометр ASEQ LR1-T; 6 – образец металлической фольги;
- 7 – реактор для высокотемпературного нагрева образцов (PBTH) электрическим током;
- 8 – программируемый источник тока PSH-2035;
- 9 – вакуумный насос VP-215; 10 – система трехмерного позиционирования образца

Рис. 17. Автоматизированный стенд оптической диагностики режима горения.

В ходе калибровки выполняется коррекция геометрической неоднородности сигнала датчика, и при фиксированных параметрах оптоэлектронного преобразования для полного набора времен экспозиции и пространственного разрешения построена таблица соответствия уровней сигнала датчика значениям яркостной температуры. Кроме того, по совокупности кадров микросъемки тестового объекта в стационарном режиме оценена погрешность измерения температуры. Полный диапазон измеряемых комплексом температур находится в пределах от 1000 до 4500 К при погрешности от 1.6 до 0.1 % соответственно.

В другом комплексе используются внешний и прицельный осветители. Первый задействуется для регистрации изображения поверхности исходной дискретной среды и материала-продукта, а второй – позволяет прецизионно позиционировать образец с помощью оригинальной автоматизированной системы, (рис. 18).

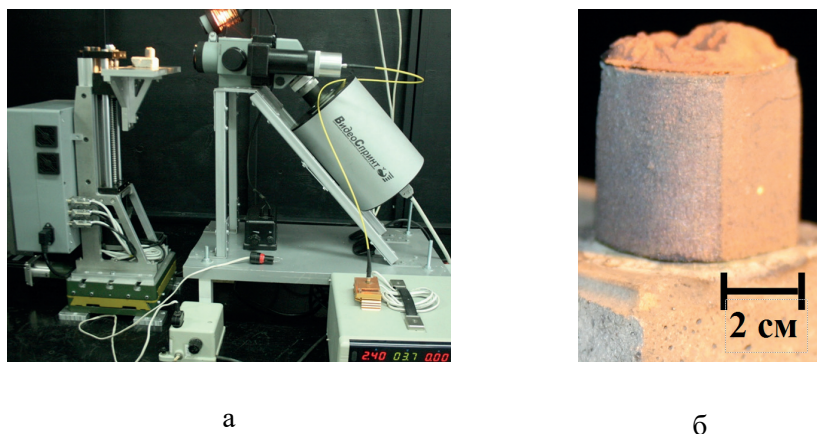


Рис. 17. Микротепловизионный комплекс для исследования структуры тепловой волны процесса СВС (а) и образец синтезированного материала с пятнышком прицельного осветителя (б).

Для определения параметров структуры тепловой волны процесса СВС метод ДХС опирается на пространственную и временную когерентность температуры в микрообластях. Также в качестве априорной информации при анализе микротепловизионной съемки использованы: свойство стационарности процесса СВ-синтеза, уровень скорости нарастания температуры во фронте реакции около 1000 К/мс и порог чувствительности измерительного комплекса, который в зависимости от времени экспозиции составлял 1000-1500 К. Совокупность этих качеств позволяет с заданной погрешностью выбрать температурный порог для идентификации фронта реакции на микротепловизионной съемке (рис. 19).

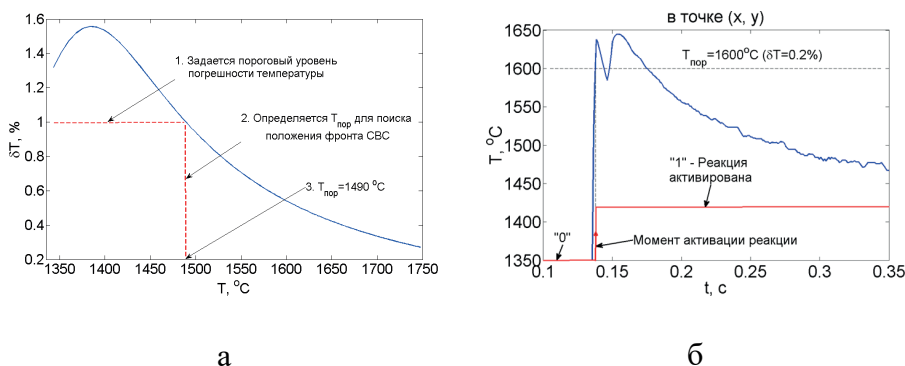


Рис. 19. Принцип выбора порога (а) и бинаризации тепловизионных данных (б).

Рассмотрим пример регистрации процесса СВС в системе Ni-Al с частотой 1000 кадров/с и пространственным разрешением 5.8 мкм. Скачок сигнала в элементе изображения с нуля до значения, соответствующего порогу 1490 °С, показывает, что в оптически сопряженной области контролируемого объекта размером 5.8х5.8 мкм за 1 мс до этого события (в предыдущем кадре) температура была ниже уровня самовоспламенения смеси. Учитывая высокую скорость нарастания температуры во фронте реакции к подобному выводу можно прийти, если в качестве порога выбрать 1550 °С. Причем во втором случае погрешность измерения температуры на границе волны синтеза составит уже не 1, а 0.7 % (рис. 8а). Таким образом, когда геометрические характеристики структуры тепловой волны СВС не важны, для визуализации положения ее фронта можно выбрать пороговое значение температуры из достаточно широкого диапазона. Причем, вследствие стационарности горения, оценки скорости распространения волны СВС на разных порогах (стадиях развития процесса) получаются одинаковыми.

Для описания процедуры визуализации положения фронта процесса СВС введем следующие обозначения. Пусть начало координат находится в левом верхнем углу фотодатчика. Координата по оси Y отражает положение центра фотоэлементов в столбце датчика, а координата по оси X - в его строке. Обозначим единичным вектором \vec{l} направление наблюдения за положением фронта, а единичным вектором \vec{n} направление перемещения фронта. Будем считать, что направления оси Y и вектора \vec{l} совпадают. Произведем бинаризацию данных микротепловизионной съемки так, чтобы любой элемент изображения менял свое состояние во времени с «черного» на «белый» только один раз, когда температура соответствующей области объекта в первый раз превысит температурный порог (рис. 19б). Фронтом реакции в фиксированный момент времени будем считать совокупность «белых» элементов с максимальной y -координатой в столбцах бинарного изображения (рис. 20). Результат визуализации положения фронта волны синтеза NiAl представлен на рисунке 21.

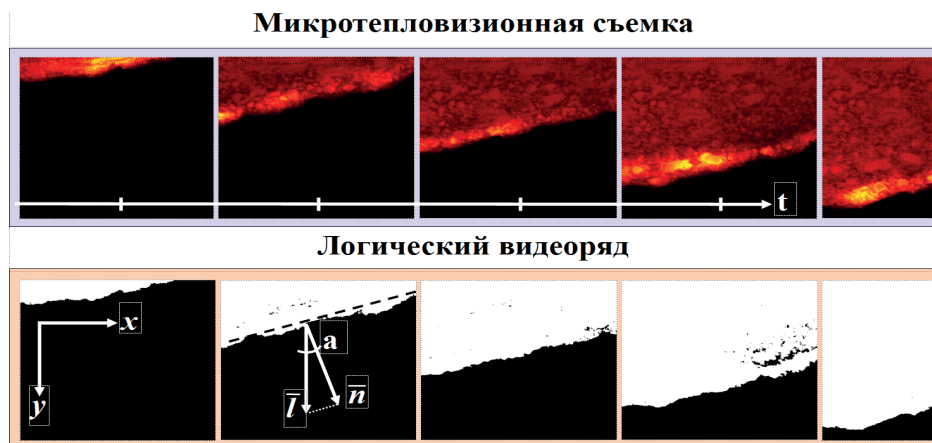


Рис. 20. К модели определения нормальной и тангенциальной составляющей мгновенной скорости фронта волны горения СВС по бинаризованному изображению.

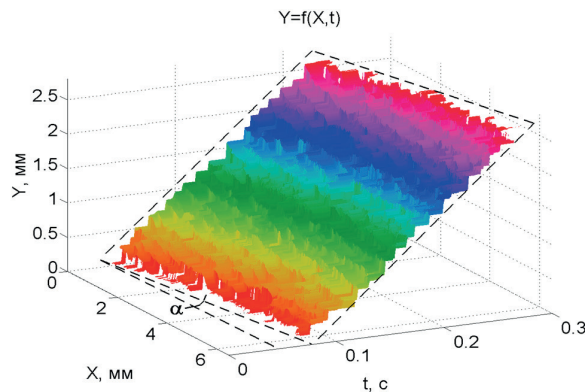


Рис. 21. Хронографическая визуализация эргодичности процесса распространения волны горения СВС.

Анализ такого представления экспериментальных данных позволяет выявить следующие особенности. Во-первых, в любом плоском сечении ортогональном оси X получается зависимость $y=f(t)$. Во-вторых, экспериментальные данные о положении фронта процесса СВС $y=f(t,x)$ очень хорошо моделируются плоскостью (рис. 21). По отношению к явлению СВС это означает, что равны оценки математического ожидания скорости фронта по разным моментам времени и по различным точкам пространства. Из данного факта следует, что процесс СВ-синтеза не только стационарный, но и эргодичный. В-третьих, изолиния $y=const$ на аппроксимирующей плоскости является прямой, а угол между ее проекцией на плоскость $t-X$ и осью X равен углу между векторами \vec{n} и \vec{l} (рис. 20 и 21). Выявленные с помощью описанной методики визуализации особенности процесса СВС устойчиво обнаруживались в микротепловизионных исследованиях системы Ni-Al при вариации стехиометрического состава, доли и дисперсности инертной добавки, плотности и начальной температуры шихты (в целом около 500 образцов).

Поэтому в методе ДХС в основу измерения нормальной скорости легла формула, отражающая зависимость положения фронта реакции от времени и от координаты сечения, ортогонального оси X :

$$y_{fr} = a \cdot t + b \cdot x + c \quad (6)$$

Где y_{fr} - положение фронта волны СВС на микротепловизионной съемке в направлении \vec{l} ; a, b, c - коэффициенты, определяемые с помощью численных методов. Скорость движения фронта процесса СВ-синтеза в направлении \vec{l} равна:

$$V = \frac{dy_{fr}}{dt} = a, \quad (7)$$

а скорость фронта в нормальном направлении:

$$V_n = V \cdot \cos \alpha \quad (8)$$

где α - угол между векторами \vec{n} и \vec{l} . Учитывая, что $b = \operatorname{tg} \alpha$, окончательная формула нормальной скорости фронта процесса СВС через коэффициенты линейной модели примет вид:

$$V_n = a \cdot \cos(\arctg(b)) = \frac{a}{\sqrt{b^2 + 1}} \quad (9)$$

В качестве оценок абсолютных погрешностей для коэффициентов a и b принята ширина их доверительного интервала:

$$\Delta a = a_{\max} - a_{\min}; \Delta b = b_{\max} - b_{\min}, \quad (10)$$

где индексы \min и \max указывают соответственно на левую и правую границы доверительных интервалов. На основе (9) и (10) получена формула погрешности разработанной методики измерения нормальной скорости фронта процесса СВС:

$$\Delta V_n = \sqrt{\frac{\Delta a^2}{b^2 + 1} + \frac{(a \cdot b \cdot \Delta b)^2}{(b^2 + 1)^3}}, \quad (11)$$

$$\delta V_n = \frac{\Delta V_n}{V_n} \cdot 100\% \quad (12)$$

По экспериментальным данным для метода ДХС построена зависимость оценки погрешности измерения нормальной скорости фронта волны СВС от числа нормальных сечений волны реакции m и наблюдаемого количества слоев продукта k (рис. 22).

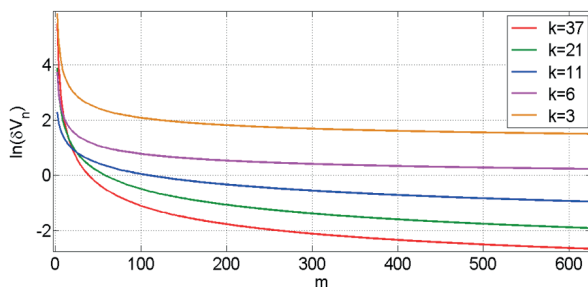


Рис. 22. Аппроксимация экспериментальной оценки $\delta V_n = f(m, k)$.

На ее основе можно рассчитать оптимальное оптическое увеличение измерительного комплекса, при котором наблюдаемый процесс СВС наилучшим образом соответствует эргодичной модели. Реализация последнего условия позволяет на 3-4 порядка увеличить объем выборки для оценки статистических показателей.

Точность измерения нормальной скорости методом ДХС оказалась в 10-20 раз выше известных методов контроля, основанных на видеосъемке процесса СВС. Для микротепловизионного комплекса, описанной конфигурации, относительная погрешность δV_n в экспериментах составила 0,05-0,1%. Такие характеристики измерительной системы позволяют по параметрам процесса горения прогнозировать свойства материала-продукта и создать новый класс технологических средств экспресс-контроля в области СВС.

Для демонстрации подобных возможностей были выполнены следующие исследования. В системе Ni-Al изменялся стехиометрический состав

для синтеза продуктов от Ni_2Al_3 до Ni_3Al . Производилась микротепловизионная съемка процесса СВС в экспериментальных образцах с разрешением 5.8 мкм и 2 мс. Методом ДХС для каждого образца определялись нормальная скорость фронта волны СВС и температура горения. В итоге тепловизионных исследований построены зависимости этих показателей от массовой доли никеля (рис. 12).

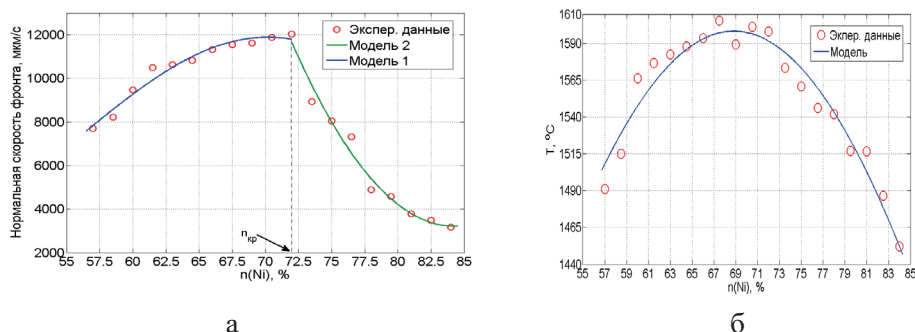


Рис. 23. Результаты тепловизионных исследований СВ-синтеза в системе Ni-Al.

Далее был проведен микродюрометрический анализ образцов, и получена зависимость средней микротвердости материала-продукта, определенная по 30 уколам индентора в произвольные области каждого образца, от массовой доли никеля (рис. 24).

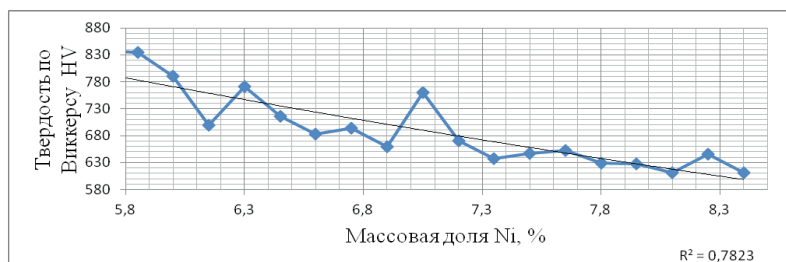


Рис. 24. Зависимость средней микротвердости экспериментальных образцов

С помощью сопоставления результатов тепловизионных и микродюрометрических исследований построена диагностическая зависимость, которая позволяет по параметрам процесса горения тестового образца определить свойство материала-продукта и сделать вывод о пригодности состава шихты для производства большой партии изделий с заданными свойствами (рис. 25).

При прочих равных начальных условиях непопадание экспериментальной точки тестового образца на данную траекторию говорит об отклонении технологических свойств шихты от заданных и требует дополнительных процедур в ее подготовке. Подобные траектории можно построить относительно свойств исходных порошков и начальных условий синтеза. Тогда по семейству диагностических траекторий на основе результатов пирометри-

ческих исследований тестового образца можно компенсировать недостатки шихты коррекцией начальных условий синтеза.

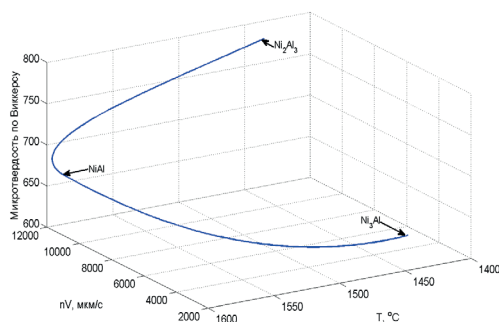


Рис. 25. Диагностическая фазовая траектория микротвердости в системе Ni-Al.

К другим характеристикам структуры тепловой волны СВС, которые позволяют контролировать метод ДХС, относятся размер очага горения в направлении нормальном фронту волны L_n , время задержки воспламенения t'_{ind} и время роста размеров очага t'_{exp} . Принцип измерения перечисленных характеристик показан на рисунке 26.

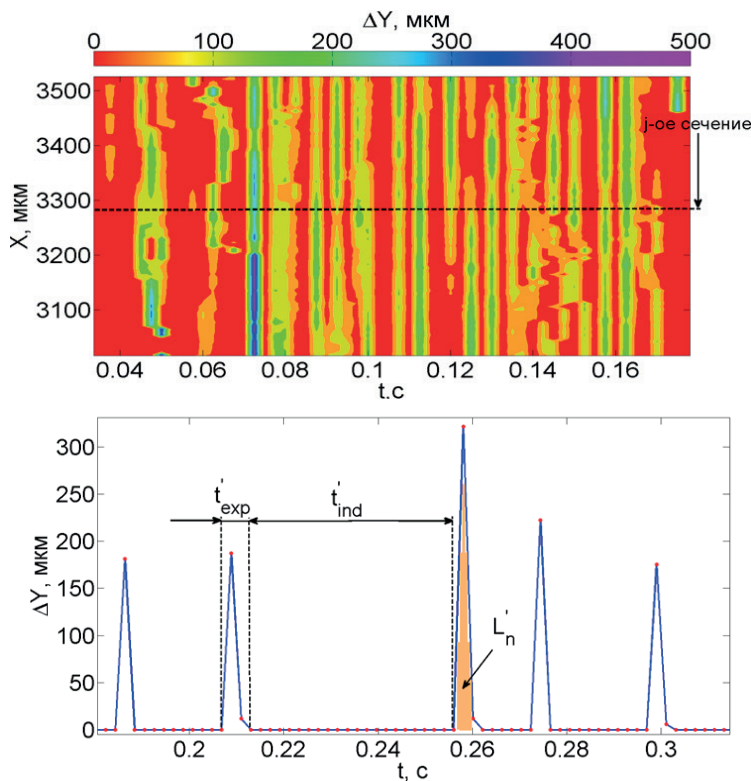


Рис. 26. Хронографическая карта очагов горения (а) и рельеф j-ого сечения хронографической карты (б)

Причем измеряемые величины откорректированы по углу α между нормалью к фронту реакции и направлением столбцов фотоматрицы:

$$L_n = L'_n \cdot \cos \alpha, \quad t_{ind} = t'_{ind} \cdot \cos \alpha, \quad t_{exp} = t'_{exp} \cdot \cos \alpha. \quad (12)$$

По хронографической карте процесса СВС возможно определить модуль скорости и направление развития очага вдоль фронта волны, а также построить динамику данного показателя (рис. 27).

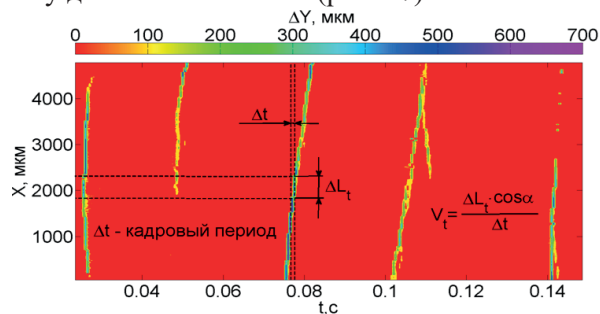


Рис. 27. Определение динамики скорости развития очага вдоль фронта волны СВС.

По топографической карте процесса СВС в образце возможен контроль нормального размера области, которая характеризуется депрессией процесса горения и приводит к образованию слоистой структуры спека (рис. 28).

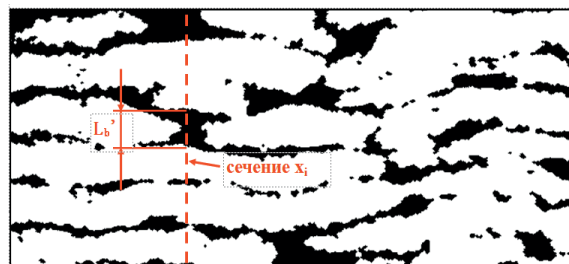


Рис. 28. Топографическая карта очагов горения и определение нормального расстояния между очагами.

Параметр L'_b также требует коррекции относительно направления наблюдения

$$L_b = L'_b \cdot \cos \alpha \quad (13)$$

Показатели структуры тепловой волны СВС, определяемые по (12), (13), и V_t измеряются в каждом нормализованном сечении фронта волны реакции, объединяются в выборки вследствие эргодичности зарегистрированного процесса и усредняются по всему множеству сечений. Это значительно повышает их устойчивость к действию случайных факторов, а сокращение доверительного интервала статистических оценок увеличивает их чувствительность к вариации параметров шихты и начальных условий синтеза. На рисунке 30 продемонстрированы экспериментальные зависимости показателя

телей от массовой доли инертной добавки. Показатели определялись методом ДХС по данным микротепловизионной съемки процесса СВС в системе со стехиометрией продукта NiAl . Инертной добавкой также являлся порошок NiAl разной дисперсности, разделенный на 3 фракции - $D1$, $D2$, $D3$ (рис. 29). Кажущаяся плотность исходной смеси порошков составляла $2,6 \text{ г/см}^3$, а начальная температура 25°С .

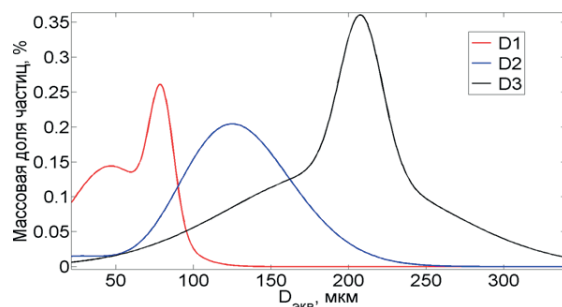


Рис. 29. Гранулометрический состав порошков инертной добавки.

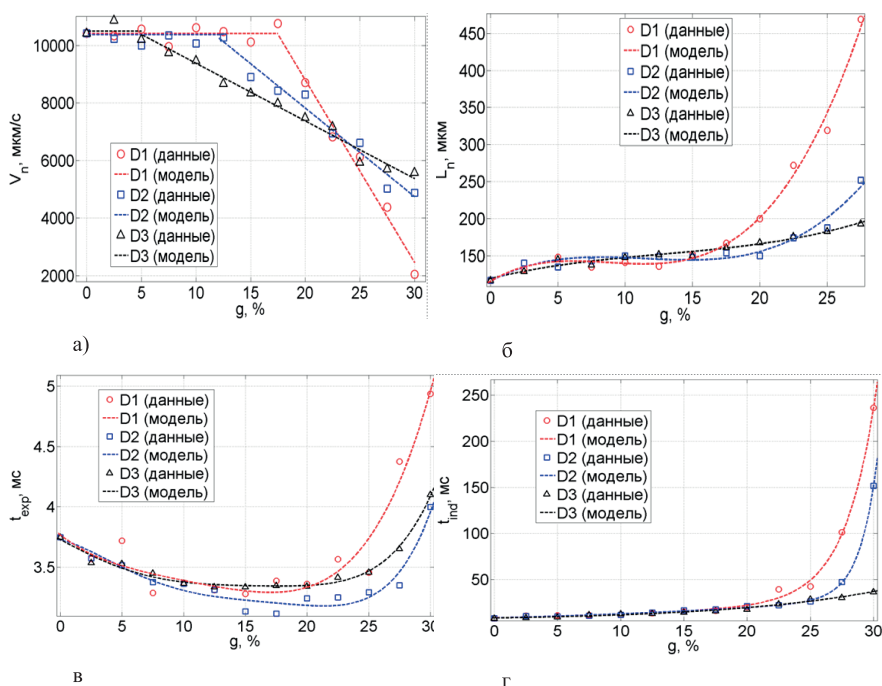


Рис. 30. Результаты хроно-топографического анализа структуры тепловой волны СВС в системе Ni-Al-NiAl : зависимость от массовой доли инертной добавки: а – нормальной скорости фронта волны; б – нормального размера очага; в – длительности стадии роста очага горения; г – времени задержки воспламенения следующего слоя очагов.

Опыт применения отечественных телевизионных измерительных систем наносекундного разрешения [7, 8] для высокоскоростной регистрации про-

цессов СВС показал, что они обладают высокими метрологическими характеристиками [9, 10], необходимых при контроле скорости и температуры волны горения [11, 12]. Вместе с тем, практическое применение телевизионно-измерительных систем на основе streak-камер затруднено ввиду невозможности обработки в режиме реального времени высокоскоростного видеопотока данных большого объема. Характерные масштабы времени формирования аддитивного слоя в волне СВС таковы, что при квазипериодической цикличности возникновения элементарного очага горения с периодом от 10 до 100 мс [24] время экзотермической реакции горения не превышает 1 мс [25], а эффективные времена тепловыделения и фазообразования не превышают 50-100 мкс.

ВЫВОДЫ:

Практическое применение процессов технологического горения в арктических условиях эксплуатации должно сопровождаться полным текущим экспресс-контролем теплодиффузионной устойчивости волнового фронта, что может быть надежно обеспечено только применением бесконтактных методов высокоскоростной микропирометрии.

Показано, что разработанные методы контроля являются мощным инструментарием исследования новых физических явлений в быстропротекающих процессах горения и взрыва, обгоняя по точности и скорости экспресс-контроля примерно в 20 раз имеющиеся аналоги.

Для процессов твердопламенного горения экспериментально подтвержден критерий Юм-Розери об устойчивости химической реакции при разбавлении до 15%, что соответствует области термостимулированной диффузии, где $D > \alpha$.

Впервые на диаграмме горения обнаружена стационарная область 2, соответствующая «эстафетному» режиму горения, где $D \approx \alpha$ и скорость горения прямо пропорциональна температуре, а при крупной дисперсности инерта линейно зависит от его массовой доли.

Опыт разработки приборов оптического экспресс-контроля в технологиях СВС показывает, что при достигнутой точности измерения температуры в пределах $\pm 1^\circ\text{K}$, в ближайшее время необходимо довести их быстродействие до частоты измерения 10 МГц, что позволит *in situ* изучать, в закалочных режимах области догорания за фронтом волны СВС, неравновесные диаграммы состояния и фазообразование виртуальных интерметаллидов, по температурным полочкам плавления и кристаллизации в режиме концентрационного переохлаждения.

Степень сжатия информации о движении волны горения, достигает значения 1:5000, что позволяет эффективно накапливать экспериментальную базу данных о неустойчивых режимах горения при введении инертных добавок, изменяющих число Аррениуса и кинетику реакции.

Применение метода дифференциальной пространственной хроноскопии, учитывая одномерность линий фронта горения и границ изотермических зон, позволяет не только избавиться от маскирующего влияния случайной структуры порошковой смеси исходных продуктов на геометрию фронта горения, но и количественно оценить стабильность волны СВС и режимы теплопереноса в классических терминах пространственной и временной когерентности волнового процесса.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-08-01475, № 18-47-860018 и проекта № 13-01-20/28 ВНШ ЮГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная программа «Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации»: Постановление Правительства РФ от 31 августа 2017 года №1064 //Собрание законодательства РФ, 2017.- №37 .- Ст. 5530.
2. UArctic Strategic Plan 2020 [Электронный ресурс] // Uarctic.org: Cooperative network of universities. Rovaniemi, Finland., 2002–2018. URL: https://www.uarctic.org/media/1597127/uarctic_strategic_plan-2020_final_screen.pdf (дата обращения: 10.06.2018).
3. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику.- М.: Физматлит, 2012.- 400 с.
4. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение.- М.: Торус Пресс, 2007.- 336 с.
5. Evstigneev V.V., Guljaev P.J., Miljukova I.V., Goncharov V. D., Vagner V.A. and Gladkih A.A. Development Prospects of SHS Technologies in Altai State Technical University // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2006. Т. 15. № 1. С. 99-104.
6. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.Н., Милюкова И.В. и др. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.-М.: Высшая школа, 1996.-273с.
7. Evstigneyev V.V. A new procedure of high-rate brightness pyrometry for studying the SHS processes / V.V. Evstigneyev, A.B. Mukhachev, D.A. Garkol., P.J. Guljaev // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1994. – Vol. 30, No. 1. – P. 72–78.
8. Nagase K. Spectroscopic Analysis of Diesel Combustion Flame by Means of Streak Camera / K. Nagase, K. Funatsu, I. Haga // Lecture Theses of the 7 th International Combustion Engine Symposium, Japan. – 1988. – No. 123.
9. 6. Shepard C.L. Measurements of lateral thermal smoothing of 0.53 μm laser intensity nonuniformities via shock-wave analysis / C.L. Shepard, P.M. Campbell // Physical Review A. – 1989. – Vol. 39, No. 3. – P. 1344–1350.
10. Rongbao C., Wuting F., Jingci B., Fanhui M. Research on Stability Criterion of Furnace Flame Combustion Based on Image Processing // International Conference on Control Engineering and Communication Technology (ICCECT 2012).- Volume 2012.- P. 568-572.
11. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944 . 71 с.
12. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени//ПМТФ. -1962. -№ 4. -С. 21-26
13. Zheng Guang, Zou Zheng Yi, Fu Run Zhang Yuan Non-Equilibrium Thermodynamic and Nonlinear Dynamic Analysis of Combustion Wave in SHS Process// Key Engineering Materials.- 2002.- V. 217.-P.27-34
14. Zheng-guang Z., Zheng-yi F., Run-zhang Y. et al. Nonlinear dynamic characteristics of combustion wave in SHS process // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.- 2002.- Volume 17.- Issue 1.-P. 23–26.
15. Ozerkovskaya N.I., Firsov A.N., Shkadinskii K.G. Emergence of spatial structures during filtration combustion//Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. Т. 46. № 5. С. 515-522.

16. Сеплярский Б.С., Ивлева Т.П., Алымов М.И. Макрокинетический анализ процесса пассивации парофорных порошков // Доклады Академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 310-314.
17. Kostin S.V., Krishenik P.M., Shkadinskii K.G. Experimental study of the heterogeneous filtration combustion mode//Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2014. Т. 50. № 1. С. 42-50.
18. Kirdyashkin A.I., Gushchin A.N., Orlovskii V.M., Sosnin É.A., Tarasenko V.F., Panarin V.A. Energy and spectral characteristics of radiation during filtration combustion of natural gas//Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. Т. 46. № 5. С. 523-527.
19. Palesskii F.S., Fursenko R.V., Minaev S.S. Modeling of filtration combustion of gases in a cylindrical porous burner with allowance for radiative heat transfer// Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2014. Т. 50. № 6. С. 625-631.
20. Andrianova Z.S., Ivanova A.N., Barelko V.V. Nonlinear phenomena in heterogeneous catalytic reaction with a branched chain mechanism of formation active center //Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Т. 3. № 5. С. 764-769.
21. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 1. С. 66-76.
22. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, №5. С. 55-63.
23. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Гринчук П.С., Рабинович О.С., Сачкова Н.В., Бернар Ф. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидео-съемка состава $Ni + Al$ // Физика горения и взрыва. №4. С. 61-70.
24. Алдушин А.П., Браверман Б.Ш. Гидродинамическая неустойчивость волны фильтрационного горения// Доклады Академии наук,.-2009.- Т.427.- №3.- С. 340-343.
25. Gulyaev P., Jordan V. Trace-Analysis of Images of the Differential Chronogram of the Combustion Wave for Recognition of Transitional Modes of SHS // CEUR Workshop Proceedings. 2017. vol. 1940, pp. 37–44.
26. Вороненко М.П., Бородин К.А., Гуляев П.Ю. Хронографические методы исследования температуры структурообразования в волне СВ-синтеза металлокерамики // В сборнике: Новые материалы и технологии Сборник научных статей III Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции. 2015. С. 4-8.
27. Boronenko M.P., Seregin A.E., Gulyaev P.Yu., Milyukova I.V. Phase formation time evaluation in NiAl combustion systems by the thermal fields visualization method// Scientific Visualization. -2015. -Т. 7. -№ 5. -pp. 102.-108.
28. Чеклов С.А., Боброва Д.О., Гуляев П.Ю. Тепловизионный метод контроля фазообразования в процессе СВ-синтеза // Электронные средства и системы управления.- 2017.- № 1-2.- С. 123-125.
29. Gulyaev P.Y., Kotvanova M.K., Omelchenko A.I. Nanotechnologies of the Treatment and Production of Complex Transition Metal Oxides with High Photothermal Effect // Inorganic Materials: Applied Research.- 2018.- Volume 9, Issue 3.- pp 540–545.
30. Borodina K., Sorokina S., Blinova N., Boronenko M., Gulyaev P. Thermal analysis of reaction producing $KXTiO_2$ // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry .- 2018.- .- Vol. 131.- Issue 1.- Pp. 561-566.
31. Гуляев П.Ю., Долматов А.В., Милюкова И.В., Трифонов А.Л., Ширяев С.А. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВС-материалов // Ползуновский альманах. 2007. № 3. С. 39-41.

ГЛАВА 23

ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ ДИФРАКЦИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СВС

В.И. Пономарев, Д.Ю. Ковалев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка
kovalev@ism.ac.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000023

ВВЕДЕНИЕ

Анализ эволюции материала в процессе химических реакций и фазовых переходов является актуальной задачей современного материаловедения. Понимание механизмов протекания материалообразующих процессов дает ключ к получению информации о стадийности процессов, наличия промежуточных короткоживущих фаз и лежит в основе прогнозирования направленного синтеза материала. Возможности таких традиционных экспериментальных методов как термография, исследования материалов после закалки, спектрально-оптические методики ограничены быстротечностью превращений и не обеспечивают детального описания процесса. Исследование реакций в конденсированных системах потребовало разработки методов, позволяющих получать прямую информацию о кристаллической структуре, фазовом составе и агрегатном состоянии веществ непосредственно в момент их возникновения. Очевидным является использование дифракционных методов диагностики. Информативность получаемой дифракционной картины зависит от интенсивности первичного пучка, времени регистрации, содержания фазы, ее структурного фактора, а также ряда других факторов. Вопрос времени регистрации рентгенограммы является принципиальным для разрешения деталей изучаемого процесса, протекающего в короткий промежуток времени. Стандартный XRD, основанный на регистрации спектра точечным или линейным детектором, имеет низкое временное разрешение, которое в лучшем случае составляет единицы минут. Для диагностики процессов СВС, экспозиция съемки единичной рентгенограммы должна быть не больше 1 секунды. Однако исследования быстропротекающих превращений были ограничены недостаточным временным разрешением регистрирующей аппаратуры – детекторов рентгеновских квантов.

Исторически сложилось, что применительно к СВС, задача создания метода исследования быстропротекающих процессов впервые была поставлена академиком А.Г.Мерджановым [1]. СВС является быстротечным процессом – скорость распространения волны горения варьируется в пределах 0.1-10 см/сек. Поскольку продолжительность регистрации единичной рент-

генограммы должна быть меньше, времени превращений в волне горения, первоначально предполагалось, что использование интенсивных пучков синхротронного излучения (СИ) не имеет альтернативы. С разработкой быстродействующих позиционно-чувствительных детекторов рентгеновского излучения появилась реальная возможность создания эффективного метода исследования материалообразующих процессов в гетерогенных конденсированных системах [2-4].

Впервые практическое применение метод TRXRD получил при использовании СИ на канале ВЭПП-3 Института ядерной физики Сибирского отделения РАН [5-7]. Первая работа, выполненная на системе Ni-Al, показала перспективность метода для изучения быстропротекающих твердофазных превращений [5]. Впоследствии аналогичные исследования стали проводиться в исследовательских центрах синхротронного излучения США, Франции, Японии [8-10]. В настоящее время общепринятым для обозначения этого метода является аббревиатура TRXRD – время разрешающая рентгеновская дифракция. Идея метода состоит в непрерывной регистрации дифракционных спектров с минимальной временной экспозицией от материала в процессе синтеза, т.е. получения «дифракционного кино» процесса. Применительно к СВС метод TRXRD позволяет *in situ* определять фазовый состав и охарактеризовать кристаллическую структуру вещества в процессе горения, получать информацию о последовательности превращений и наличии промежуточных продуктов. Малая доступность СИ, высокая стоимость и технические сложности с проведением экспериментов ограничивают использование метода широким кругом исследователей. В связи с этим, актуальной являлась задача создания установки для реализации метода TRXRD, основанной на использовании в качестве источника рентгеновского излучения рентгеновской трубки. Такое оборудование было создано в ИСМАН на базе стандартного рентгеновского дифрактометра, быстродействующего линейного детектора и реакционной камеры [11-15]. Цель настоящей работы состоит в описании особенностей метода TRXRD для решения задач диагностики процесса СВС и представление основных результатов работ, выполненных с использованием этого метода в ИСМАН.

Аппаратно методическое обеспечение

В результате исследовательских и опытно-конструкторских работ в ИСМАН создана установка время разрешающей рентгеновской дифракции, включающая три основных компонента.

1. Источник рентгеновского излучения. Установка базируется на платформе дифрактометра серии ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой типа БСВ-29 (аноды Cu, Co, Cr, Fe, Mo) и мощностью до 2.5 кВт. Для выделения характеристической K_{α} составляющей спектра трубки используется графитовый кристалл-монокроматор. Выбор излучения, определяется элементарным составом исследуемого объекта. Общий принцип состоит в нежелательности возникновения флуоресцентного излучения материала, которое приводит к общему росту фона рентгенограммы и снижает соотношение пик - фон. Так, например, для исследования смесей, содержащих ме-

таллы Cr, Mn или Fe предпочтительней использовать трубку с кобальтовым анодом. Увеличение длины волны излучения приводит к уменьшению объема, от которого получается дифракционная картина из-за более сильного поглощения и уменьшения глубины проникновения в образец.

2. Позиционно-чувствительный детектор рентгеновского излучения представляет собой многопроволочную ионизационную камеру, разработанную в ЛВЭ ОИЯИ (г. Дубна), [12]. Минимальное время экспозиции регистрации рентгенограммы - 10 мс. Количество каналов регистрации составляет 1024. Максимальная эффективность счета составляет 80% для излучения рентгеновской трубки с медным анодом. Входное окно 100x10 мм выполнено из бериллиевой фольги. Состав рабочего газа $90\text{Xe}-10\text{CH}_4$, давление 3.8 bar. Пространственное разрешение детектора 180-200 мкм, угловое разрешение $\sim 0.04^\circ$. Возможно приближение или удаление от образца для изменения углового разрешения. Детектор через блок регистрации САМАС связан с компьютером, обеспечивающим запись и сохранение последовательности из 64 рентгенограмм.

3. Реакционная камера (рис. 1) позволяет проводить синтез материала в режиме горения или теплового воспламенения с изоляцией от внешней среды. Она смонтирована на гониометре и имеет щелевые бериллиевые окна для прохождения первичного и дифрагирующего пучков рентгеновского излучения. Камера имеет две степени свободы для перемещения образца и получения оптимальной фокусировки рентгеновского пучка на определенном участке его поверхности. В камере установлена платформа для размещения образца. Образцы для исследований, представляют собой спрессованные из смеси исходных порошков параллелепипеды размером 13x13x30 мм. Платформа изготовлена из высокотемпературной керамики на основе нитрида бора. Камера обеспечивает возможность юстировки образца под определенную геометрическую схему и дает возможность варьирования условий синтеза – газовой среды, давления и температуры. В экспериментах, как правило, используется схема Брэгга–Брентано на отражение с вертикальным расположением исследуемой поверхности образца. Коллимированный пучок направляется на поверхность образца в его центральной части под углом $\sim 20^\circ$ и освещает площадку сечением $1 \times 10 \text{ мм}^2$.



Рис. 1. Внешний камеры для организации синтеза материала.

В зависимости от необходимых условий эксперимента в камере монтируется либо система поджига (спираль), либо устройство нагрева (печь сопротивления), позволяющая проводить нагрев образцов до 900°C (рис. 2). Камера подключена к системе, обеспечивающей откачку объема форвакуумным насосом и ее заполнение газом. Эксперименты проводятся в вакууме 10^{-3} mbar, на воздухе или в газовых средах (N_2 , He, H_2) с максимальным давлением до 2 bar. Для регистрации температуры и давления используются два термопарных ввода и датчик давления. Сигналы с датчиков через АЦП поступают в компьютер и синхронизируются по времени с записью рентгенограмм.

Эксперименты показали, что участие в дифракции объема, определяемого сечением 1×10 мм² первичного монохроматизированного пучка на поверхности образца достаточно для получения достоверной картины. При малом объеме, т.е. недостаточном количестве равновероятно ориентированных кристаллитов, интенсивность дифрагированного излучения снизится, и нарушатся соотношения интенсивностей линий регистрируемого спектра.

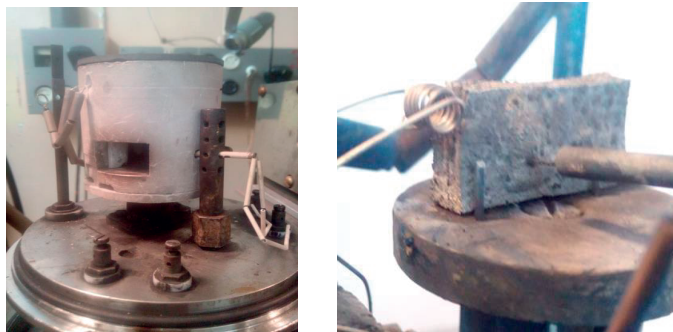


Рис. 2. Внутренний вид камеры. Платформы для экспериментов в режимах теплового взрыва и горения.

Для корректной трактовки результатов эксперимента необходимо регистрировать рентгенограммы в широком интервале углов, захватывающим наиболее интенсивные дифракционные линии исходных реагентов, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов. Принципиально важным является быстроедействие системы электронной регистрации серии спектров с нулевым «мертвым временем» между отдельными кадрами. Программное обеспечение для настройки и управления работой линейного детектора позволяет проводить калибровку по углам рентгеновского спектра для учета расхождений между идеальной и реальной схемами съемки. Накопление информации о распределении интенсивностей в заданном угловом диапазоне происходит в памяти блока контроллера. Максимальный размер оперативной памяти САМАС ограничен 64 кадрами, что позволяет при экспозиции, например 0.5 секунд, записывать последовательность рентгенограмм в течение 32 секунд. Такие временные параметры достаточны для исследования смесей горящих со скоростями 1-10 см/с.

Результат регистрации представляет собой файл, содержащий цифровую матрицу интенсивностей размером 1024x64 по угловой и временной шкале.

Каждый столбец матрицы содержит 1024 числа и представляет собой распределение интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения по каналам детектора, т.е. единичную рентгенограмму, зарегистрированную с заданной экспозицией. Обработка полученных файлов для визуализации дифракционной картины проводится с помощью математических пакетов, обеспечивающих получение двух или трехмерных изображений. Двумерная визуализация для временной развертки дифракционной картины проводится в пакете Transform. В двумерном представлении интенсивность линий пропорциональна степени окраски поля и визуализация подобна использованной ранее съемке дебаграмм на пленку. Идентификация рентгенограмм, извлеченных из матричного файла, осуществляется в стандартных пакетах рентгенофазового анализа с использованием базы ICDD PDF-2.

Основные результаты исследований

На основе созданной установки методом TRXRD исследованы процессы фазообразования при синтезе более 50 систем. Эксперименты проводились, как для твердофазных систем, так для систем твердое - газ.

Система Ti – воздух

Эта система была одной из первых исследованных методом TRXRD. На ней были получены нетривиальные результаты по механизму фазообразования при горении титана на воздухе [16-17]. Анализ экспериментальных данных показал, что начало распространения волны горения связано с образованием нитрида титана (рис. 3). Дальнейший процесс фазообразования происходит за фронтом горения и связан с окислением TiN через ряд промежуточных оксинитридов до конечного продукта – рутила, который при температуре выше 1400°C существует в высокотемпературной модификации, переходящей в структуру рутила при охлаждении. В результате установлена следующая последовательность фазообразования при горении титана на воздухе:



Системы Zr – воздух, Hf- воздух

Исследования фазообразования при фильтрационном горении порошков Zr и Hf на воздухе показали, что процессы взаимодействия металлов с воздухом и формирование конечного продукта также являются многостадийными и происходят не только в волне горения, но и при остывании материала [18]. В начальный момент времени наблюдается формирование нитридной фазы, затем происходит ее окисление с последовательным формированием и высокотемпературной тетрагональной и низкотемпературной моноклинной модификаций ZrO_2 и HfO_2 . На рисунке 4 представлен фрагмент дифракционной картины горения Zr на воздухе со временем регистрации единичной рентгенограммы 0.1 секунды.

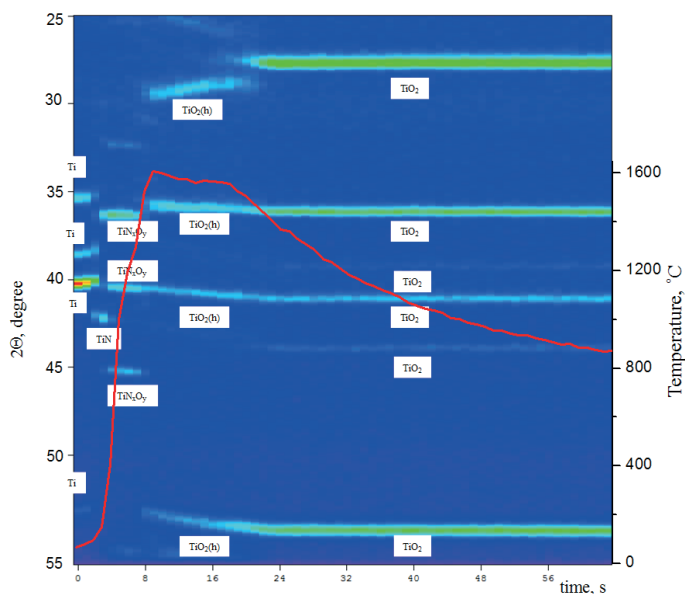


Рис. 3. Дифракционная картина горения Ti на воздухе.

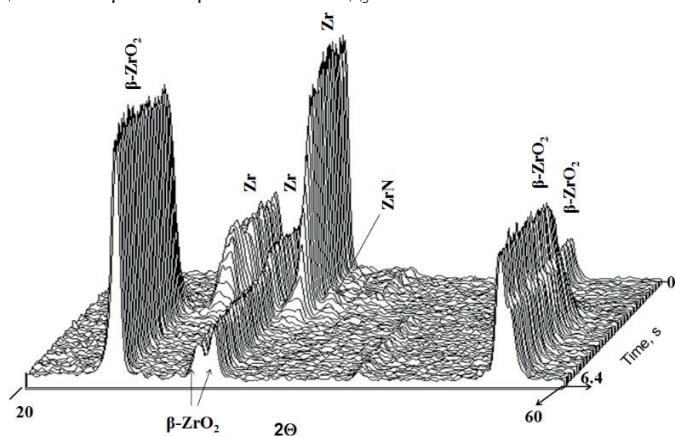


Рис. 4. Фрагмент дифракционной картины горения Zr на воздухе.

При горении циркония во фронте горения формируется $\beta\text{-ZrO}_2$ тетрагональной модификации. Далее при остывании наблюдается полиморфное превращение в моноклинный $\alpha\text{-ZrO}_2$ (рис. 5). При горении Hf образуется низкотемпературная моноклинная модификация $\alpha\text{-HfO}_2$, которая далее при повышении температуры переходит в $\beta\text{-HfO}_2$, а при охлаждении наблюдается обратный переход в $\alpha\text{-HfO}_2$. Реакции протекают в твердой фазе, а полиморфные превращения проходят в соответствии с диаграммами состояний металл-кислород.

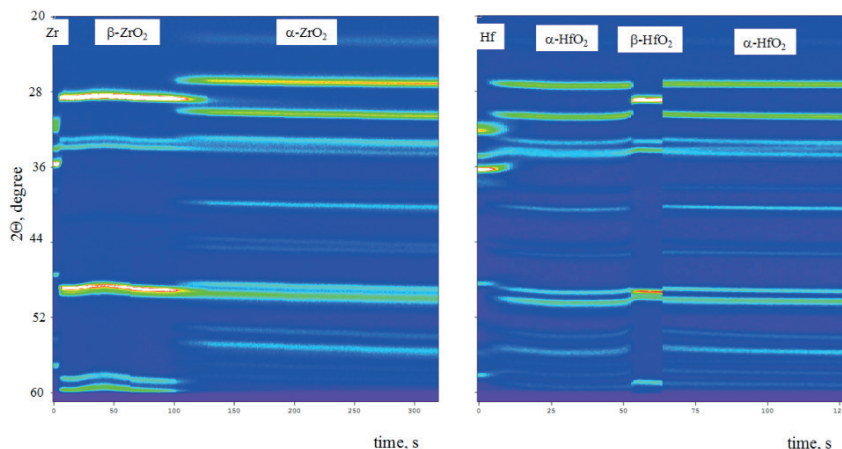
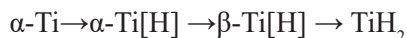


Рис. 5. Дифракционная картина горения Zr и Hf на воздухе.

Системы Ti-H₂ и Zr-H₂

Исследование этих систем проводилось в связи с технологической задачей синтеза мелкодисперсных порошков титана и циркония. Одним из методов получения таких порошков является процесс гидрирования металлов, измельчение хрупкого гидроксида с последующим дегидрированием. Предложена технология получения порошка титана при СВС - гидрировании титановой губки [19]. Для выбора оптимальных температурно - временных параметров гидрирования - дегидрирования необходимо знание механизма и кинетических закономерностей процесса. Методом TRXRD исследован механизм фазообразования при фронтальном горении порошков металлов IVB группы в водороде и определены оптимальные условия процессов гидрирования – дегидрирования [20-22].

Установлено, что формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз в следующей последовательности:



Насыщение Ti водородом с образованием твердого раствора происходит в волне горения (рис.6). Процессом, ответственным за распространение фронта гидрирования является формирование твердого раствора водорода в титане. Насыщение α -Ti водородом приводит к повышению температуры и переходу системы сначала в двухфазную область $\alpha\text{-Ti[H]}$ - $\beta\text{-Ti[H]}$, а затем в однофазную область $\beta\text{-Ti[H]}$. Водород, растворяясь в титане, более чем в два раза понижает температуру его полиморфного превращения, сужая область существования α - фазы и расширяя область существования β - фазы.

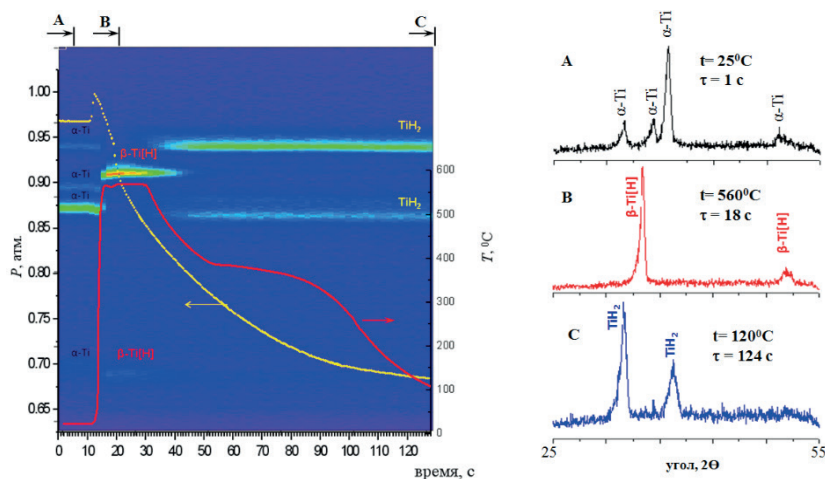


Рис. 6. Дифракционная картина гидрирования Ti.

При гидрировании циркония реализуется следующая последовательность фазообразования: $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr[H]} \rightarrow \delta\text{-ZrH}_{1.5} \rightarrow \epsilon\text{-ZrH}_2$. Время существования твердого раствора $\beta\text{-Zr[H]}$ существенно меньше, чем $\beta\text{-Ti[H]}$ (рис. 7). В момент резкого повышения температуры до $\sim 650^\circ\text{C}$ наблюдается исчезновение линий исходного циркония и образуется фаза твердого раствора водорода в $\beta\text{-Zr[H]}$ (рис. 8). Далее наблюдается формирование и рост интенсивности дифракционных линий промежуточной кубической δ -фазы $\text{ZrH}_{1.5}$. Действительно, при понижении температуры концентрационная область существования $\delta\text{-ZrH}_{1.5}$ сужается и происходит структурный переход кубической фазы в тетрагональную ϵ -фазу ZrH_2 . Следует отметить, что в отличие от взаимодействия титана с водородом, при СВС гидрировании циркония твердый раствор водорода в $\alpha\text{-Zr}$ не образуется. Действительно, согласно фазовой диаграмме растворимость водорода в $\alpha\text{-Zr}$ существенно ниже, чем в $\alpha\text{-Ti}$.

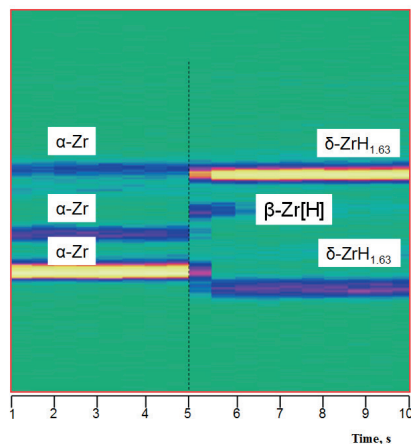


Рис. 7. Фрагмент дифракционной картины гидрирования Zr.

Данные по СВС гидрированию Ti и Zr позволили установить кинетические зависимости формирования гидридных фаз и определить оптимальные температурно - временные параметры синтеза.

Проведено исследование дегидрирования TiH_2 – термического разложения в вакууме при температуре до $600^\circ C$ [22]. При нагреве до $500^\circ C$ наблюдается переход гидрида титана в твердый раствор водорода в β -Ti (рис. 9).

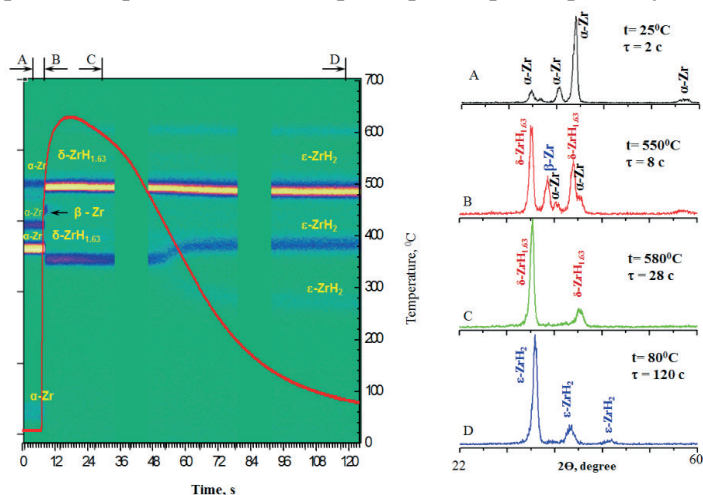


Рис. 8. Дифракционная картина гидрирования Zr.

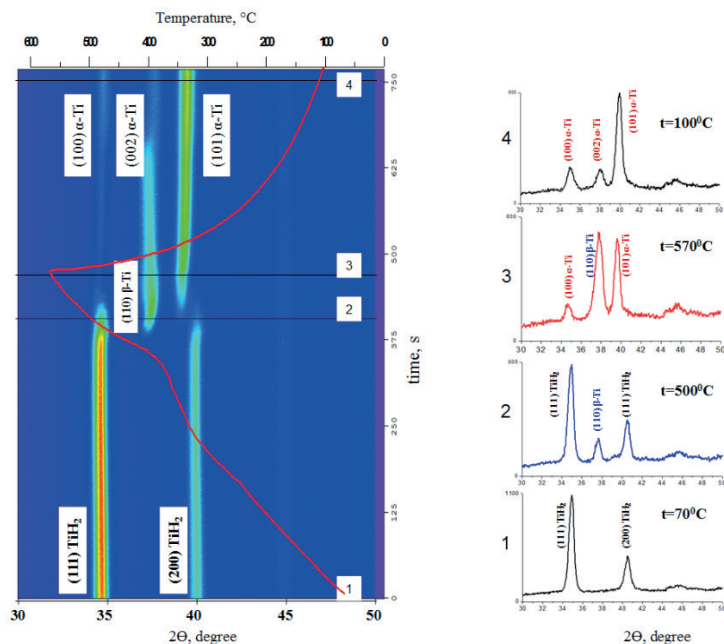


Рис. 9. Дифракционная картина дегидрирования Ti.

Далее происходит полиморфное превращение твердого раствора на основе β -Ti в твердый раствор на основе α -Ti. Сопоставление кинетики газовой деления, дифракционной картины и термограммы процесса, показало, что температура, начиная с которой происходят заметные изменения фазового состава порошкового гидрида титана, составляет 450 °C. Результаты исследования показали возможность проведения дегидрирования при температуре ниже 600°C, что обеспечивает получение порошка титана с дисперсностью, не превышающей дисперсность используемого гидрида титана.

Система Ti – C – B

Горение в системах, содержащих переходной металл и неметаллы B и C представляет интерес для получения многофазных керамических материалов. Взаимодействие в многокомпонентных смесях с различной реакционной способностью неметаллических атомов, реализуется за счет протекания последовательных или параллельных реакций. Метод TRXRD позволил определить последовательность фазообразования и установить механизм взаимодействия, реализующийся при горении в системе Ti – C – B с различным соотношением бор – углерод [23-26]. Установлено, что независимо от состава исходной смеси, в зоне горения за время, не превышающее 1 секунду, происходит разрушение кристаллической структуры титана и углерода. Далее наблюдается одновременное возникновение дифракционных линий фаз TiC и TiB₂, т.е. идет взаимодействие расплава титана с углеродом и бором. В смеси с недостатком углерода TiB₂, образовавшийся в волне горения, является промежуточным продуктом, и в зоне догорания взаимодействует с избыточным расплавом титана с образованием моноборида титана (рис. 10). Конечный продукт горения в этом случае представляет собой трехфазный композит TiC – TiB – TiB₂. Анализ последовательности фазообразования и состава продуктов горения показал, что СВС в системе Ti – C – B приводит к образованию равновесных фаз в соответствии с тройной диаграммой состояний.

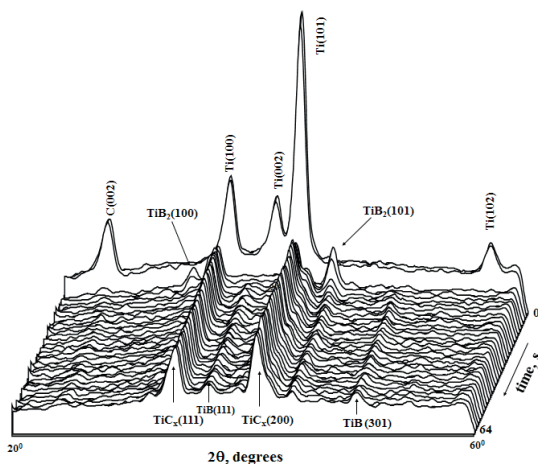


Рис. 10. Дифракционная картина при горении смеси 50Ti - 12.5C - 37.5B.

Система Ni-Al

Впервые исследование синтеза NiAl при быстропротекающей гетерогенной реакции Ni+Al было выполнено методом TRXRD на источнике синхротронного излучения [5]. Именно с этой системы началось развитие метода TRXRD для изучения быстропротекающих твердофазных превращений. Дифракционная картина, полученная с временным разрешением 0.1 секунды, показала, что основная линия (110) фазы NiAl возникает после прохождения волны горения, а до ее полного формирования в этом же угловом диапазоне наблюдается динамическое расщепление линии. Аналогичное расщепление линии (110) и появление короткоживущих одиночных всплесков интенсивности при гетерогенной реакции в системе Ni-Al неоднократно наблюдалось разными авторами [27, 28]. Обсуждался ряд гипотез, вызывающих расщепление линии при прохождении волны горения. Это наличие неизвестных промежуточных высокотемпературных фаз, растрескивание образца, появление преимущественно ориентированных кристаллов NiAl.

Исследования, выполненные методом TRXRD, где источником излучения служила рентгеновская трубка [29, 30] также показали расщепление линии (рис. 11).

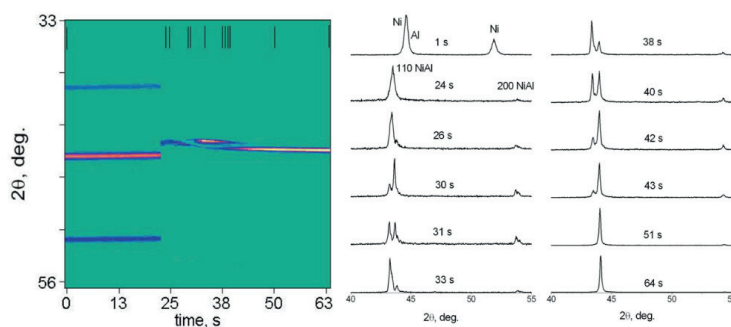


Рис. 11. Дифракционная картина горения смеси Ni+Al эквимольного состава.

В зависимости от условий синтеза и используемых исходных порошков Ni и Al детали этого расщепления могут различаться. Подробный анализ дифракционных спектров в широком угловом интервале позволил установить причину этого явления. Было доказано, что причиной расщепления является концентрационная неоднородность среды и наличие широкой области гомогенности исследуемого соединения NiAl. Одновременная кристаллизация областей с разным соотношением атомов Ni и Al, а, следовательно с разными параметрами ячейки приводит к расщеплению пиков при формировании NiAl. Уменьшение полуширины первично образовавшейся линии и смещение ее углового положения в сторону больших углов свидетельствует о протекании диффузионных процессов выравнивания концентрации. Длительность этого процесса может варьироваться в достаточно широких пределах, вплоть до десятков секунд и определяется наличием областей с концентрационными неоднородностями среды и условиями теплоотвода. Формирование кристаллов идет через образование неупорядоченной структуры - высокотемпературной модификации NiAl, с про-

странственной группой $Im\bar{3}m$ и статистическим распределением атомов Ni и Al в узлах ячейки. При охлаждении происходит переход неупорядоченной кристаллической структуры NiAl в полностью упорядоченную структуру ($Pm\bar{3}m$), где атомы Ni и Al занимают независимые позиции. Рис. 11 отражает динамику процесса структурного упорядочения твердого раствора от высокотемпературной полностью разупорядоченной фазы $[Ni,Al]$ с пространственной группой $Im\bar{3}m$ к низкотемпературной фазе NiAl с полным упорядочением атомов никеля и алюминия в структурном типе B2.

Изменение условий синтеза и предварительная механическая активация исходной смеси Ni-Al изменяют механизм гетерогенной реакции [31-33]. Установлено, что при синтезе NiAl в условиях теплового взрыва наблюдается полное исчезновение дальнего порядка в структуре вещества (рис. 12). Время существования материала в рентгеноаморфном состоянии составило 1.5 секунды.

Система Ti - Al

Интересные результаты были получены при исследовании механизма взаимодействия элементов в многослойных эпитаксиальных пленок Ti-Al, образованных наноразмерными (10 нм) слоями металлов [34-36]. При нагреве пленки до 300 °C было обнаружено исчезновение линий Al, при практически неизменной интенсивности линий Ti. Следовательно, в наноразмерных слоях Al исчезновение дальнего порядка в кристаллической структуре, происходит при температуре существенно ниже температуры плавления. Состояние «расплавившегося» при температуре 300 °C слоя Al не может быть отождествлено с обычным расплавом. Это особое состояние вещества, возникающее в наноразмерных слоях Al, находящихся между слоями Ti за счет геометрической комплиментарности слоев. Низкотемпературное топотактическое плавление проявляется в низкой температуре плавления эвтектик, в «контактном плавлении». Переход слоев Al в «псевдожидкое» состояние, обеспечивает ускорение процесса реакционной диффузии.

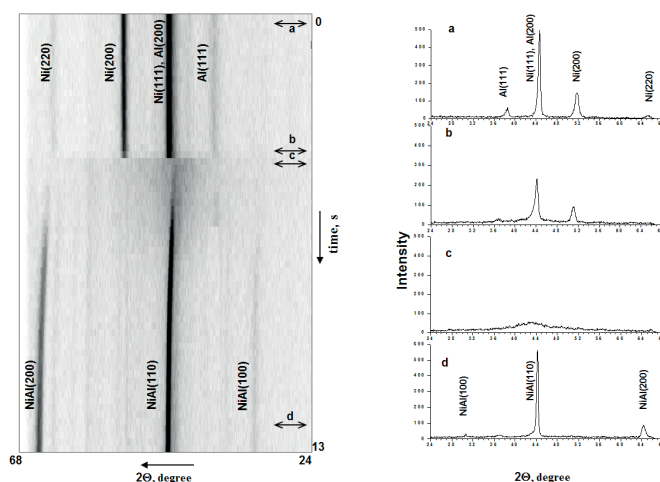


Рис. 12. Дифракционная картина теплового взрыва смеси Ni+Al эквимольного состава.

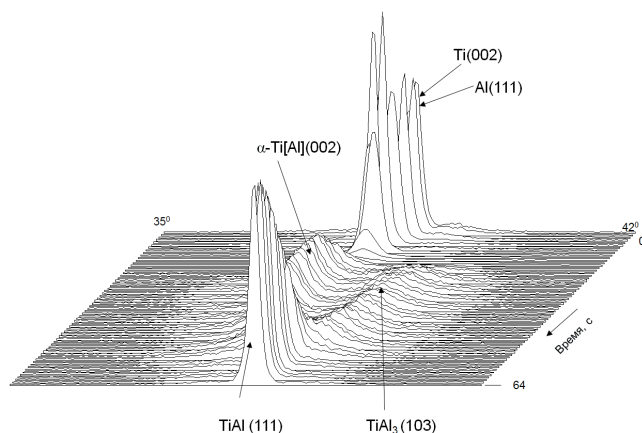


Рис. 13. Дифракционная картина нагрева многослойной эпитаксиальной пленки Ti-Al.

Дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к формированию твердого раствора на основе решетки α -Ti[Al] и зарождению фазы TiAl_3 , что свидетельствует о диффузионном взаимодействии между кристаллическими слоями Ti и аморфными слоями Al. На протяжении нескольких секунд в пленке наблюдается сосуществование двух фаз - твердого раствора на основе Ti и интерметаллида TiAl_3 . Фаза твердого раствора формируется на месте слоя Ti, а интерметаллидная фаза образуется в слое «псевдожидкого» Al при диффузии в него атомов Ti. Особенностью межслоевого взаимодействия в наноразмерных пленках является отсутствие полного набора фаз, присущего диаграмме состояний Ti-Al. Далее наблюдается сближение линий (002) α -Ti[Al] и (103) TiAl_3 и возникновением линии (111) TiAl, угловое положение которой является промежуточным между линиями предыдущих фаз. Увеличение интенсивности линии TiAl сопровождается постепенным снижением интенсивности линий промежуточных фаз α -Ti[Al] и TiAl_3 . Происходит диффузионное выравнивание концентрационной неоднородности состава исходных слоев и пленка после нагрева является однофазной. Характерно, фаза TiAl наследует текстуру плотноупакованных слоев исходных фаз, т.е. прослеживается топотаксический характер фазовых превращений.

Система Mg-2B

Фаза MgB_2 является сверхпроводником второго рода с критической температурой перехода $T_c = 39 - 40$ К. Сверхпроводящий MgB_2 получают твердофазным синтезом с длительной изотермической выдержкой в инертной среде. Поскольку магний является активным элементом с большим сродством к кислороду и большой летучестью, то из-за длительности процесса получают продукт, загрязненный оксидом магния. Диборид магния получают также методом СВС в режиме теплового взрыва [37]. Использование TRXRD при исследовании реакции в смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$, позволило определить условия получения однофазного продукта [38, 39]. Установлено влияние скорости нагрева смеси на механизм образования MgB_2 . При скорости на-

грева превышающей 150 град/мин, оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего взаимодействие $\text{Mg} + 2\text{B} = \text{MgB}_2$ протекает в твердой фазе по механизму реакционной диффузии, а температура самовоспламенения смеси оказывается ниже температуры плавления магния (рис. 14). Предварительная механоактивационная обработка исходной смеси изменяет кинетику процесса образования MgB_2 . В результате значительно увеличивается временной интервал одновременного существования Mg и MgB_2 и снижается температура начала реакции. На основе TRXRD были получены данные по реакционному механизму при легировании смеси Al и C [40,41]. Показано, что формирование MgB_2 , допированной Al , протекает без образования промежуточных фаз. Использование сажи при синтезе фазы $\text{Mg}(\text{B,C})_2$ является более предпочтительным способом легирования MgB_2 по сравнению с графитом, позволяя получить однофазный материал.

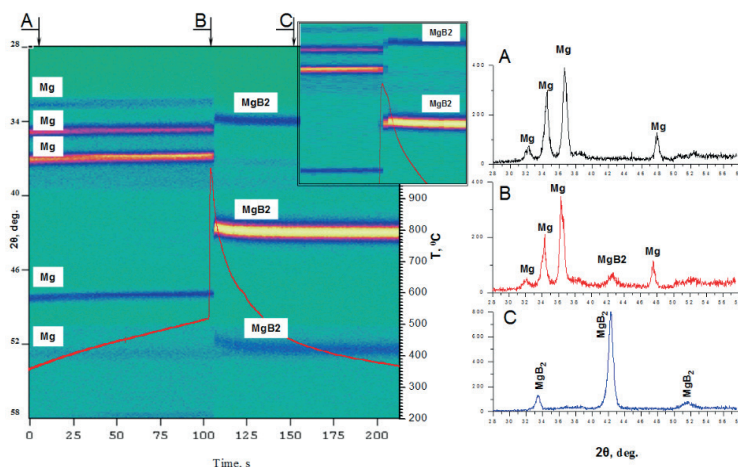


Рис. 14. Дифракционная картина теплового взрыва в смеси $\text{Mg} + 2\text{B}$, скорость нагрева ~ 150 град/мин.

Системы неорганический прекурсор металла – энергетический компонент

Метод TRXRD был использован при исследовании экзотермического разложения энергетических материалов [42,43]. Взаимодействие энергетических компонентов (RDX , нитрат целлюлозы) с неорганическими прекурсорами металлов (NiOHCO_3 , Ag_2CO_3 , CoCO_3 , $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$, Fe_2O_3) протекает в форме низкотемпературного беспламенного горения. В результате происходит образование высокопористых композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов или их производные. Отличительными признаками процесса являются низкие температуры ($260\text{--}600^\circ\text{C}$) и не полное превращение энергетического компонента с выделением химически активных газов. При использовании в качестве прекурсоров карбонатов никеля и серебра происходит прямое, без образования промежуточных кристаллических фаз, формирование металлических наноразмерных частиц (рис. 15).

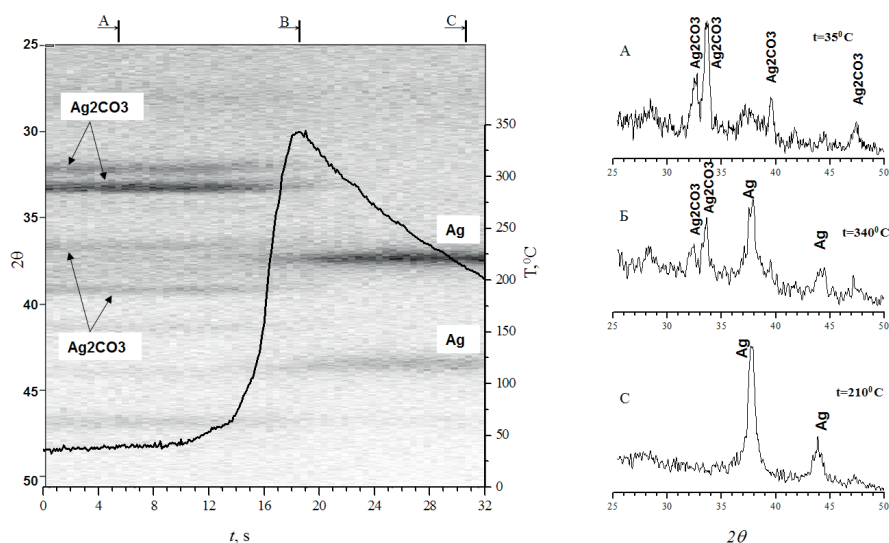


Рис. 15. Дифракционная картина горения смеси Ag_2CO_3 – нитрат целлюлозы.

Синтез многокомпонентных систем

Цикл работ по исследованию механизма формирования MAX фаз в условиях CBC был выполнен на системах Ti-Si-C, Ti-Al-C, Zr-Al-C, Ti-Al-C-B [44-54]. Соединения на основе MAX фаз сочетают свойства металлов и керамики [55], что делает их перспективными функциональными и конструкционными материалами. При синтезе таких соединений возможно образование примесных карбидных и интерметаллидных фаз, ухудшающих свойства материала. Методом TRXRD проведены исследования стадийности структурообразования MAX фаз в условиях CBC. Установлено, что в рассматриваемых системах, доминирующей является реакция образования карбидной фазы (рис. 16). Эта реакция обеспечивает основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются кристаллы карбида, окружённые расплавом Me-Al(Si). За фронтом горения происходит растворение карбидной фазы в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройного соединения. Проведенные исследования позволили установить основные факторы, влияющие на фазовый состав синтезированных материалов.

Методом TRXRD проведены исследования процессов, протекающих при синтезе важных с практической точки зрения материалов в системах Cr-Al-Si-B, Mo-Si-B, Zr-B-Si, Si-C-B, Ta-Si-C, Ti-Ni-C, Zr-Si-C, TiC- Ti_3PO_x -CaO, Ta-Zr-C [56-63]. Установлены закономерности фазообразования и влияние на состав конечных продуктов условий проведения синтеза. Показана высокая информативность метода для решения вопросов контроля процессов и оптимизации технологии получения материалов.

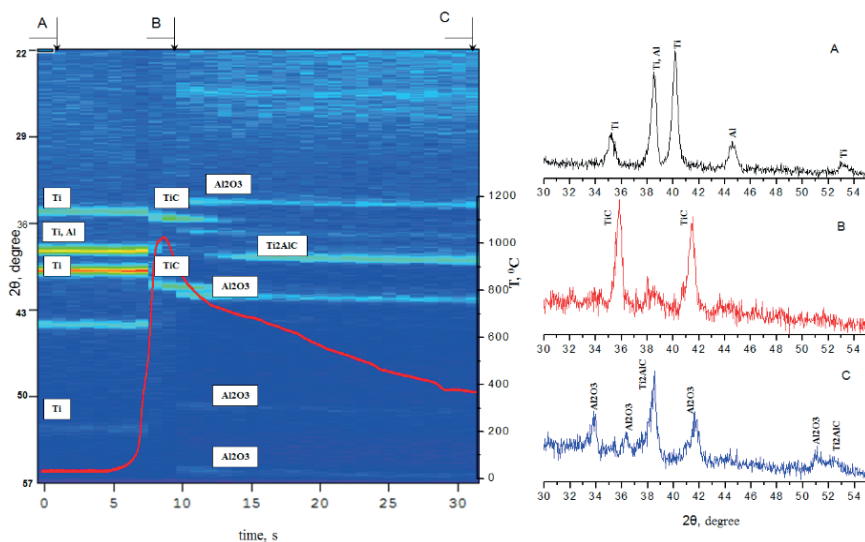


Рис. 16. Дифракционная картина горения смеси 3Ti-2Al-C на воздухе.

Горение растворов

Горение растворов, является новым методом синтеза наноматериалов [64, 65]. Реакционная среда, создается растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах. Принципиальное различие между горением растворов и “классическим” СВС состоит в масштабе гетерогенности реакционной смеси. В растворах реагенты смешаны практически на молекулярном уровне. Несмотря на то, что методом горения раствором уже синтезировано большое количество соединений, механизм горения, структура реакционной волны и динамика фазообразования в этом процессе мало изучены. Метод TRXRD успешно применялся для изучения этого процесса, несмотря на методические трудности организации эксперимента [66-68]. На системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ (глицин) было показано, что механизм фазообразования в системе зависит от условий нагревания реакционной среды. Исходный раствор нитрат-глицин дает дифракционный спектр с широким аморфным гало. При воспламенении раствора первыми возникают линии (111) и (200) Ni. В течение 6 секунд их интенсивность увеличивается. Далее наблюдается уменьшение их амплитуды с одновременным появлением линий (101), (012) и (110) NiO. Таким образом, после образования Ni его содержание начинает уменьшаться со временем, в то время как концентрация NiO увеличивается. Вторая волна, наблюдаемая для раствора, связана с окислением образовавшегося на первой стадии горения Ni [68].

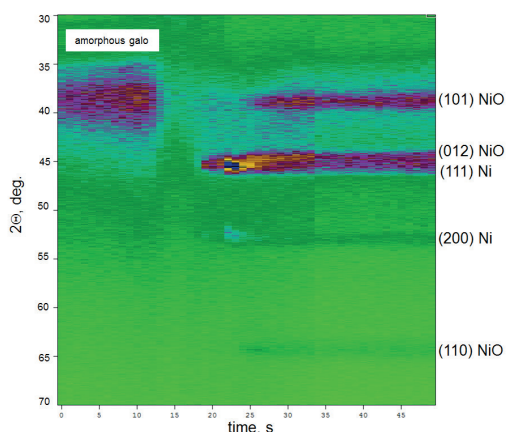


Рис. 17. Дифракционная картина горения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$

Кристаллизации аморфных материалов

Метод TRXRD находит применение не только для исследования СВС, но и для изучения других процессов, протекающих в конденсированных средах. Одними из таких примеров является исследование стабильности аморфных металлических сплавов и их переход в кристаллическое состояние при нагреве. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных кристаллизации металлических стекол, механизмы и динамика переходов из аморфного в кристаллическое состояние недостаточно изучены. Использование метода TRXRD позволило установить основные закономерности кристаллизации аморфных сплавов TiCu, полученных спиннингованием и механической активацией [69-71]. Анализ дифракционной картины при нагреве показал, что кристаллизация аморфного сплава TiCu, полученного спиннингованием протекает в течение короткого промежутка времени, не превышающего 0.5 секунды. В момент кристаллизации наблюдается резкий переход, при котором снижается общий фон дифракционной картины и возникают дифракционные линии кристаллической фазы γ -TiCu (рис. 18). Изменение структуры сплава сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Кристаллизация начинается при температуре около 350°C и носит взрывной характер, что связано одновременным образованием зародышей кристаллизации во всем объеме материала.

В аморфном сплаве CuTi, полученным механической активацией, процесс кристаллизации начинается при температуре 250°C и длится в течение 20 - 30 секунд [69]. Существенная продолжительность формирования дифракционных линий γ -CuTi свидетельствует о диффузионном механизме перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние. Подобный результат был получен также при исследовании кристаллизации аморфного никелевого порошка с размером частиц 10-20 нм [72].

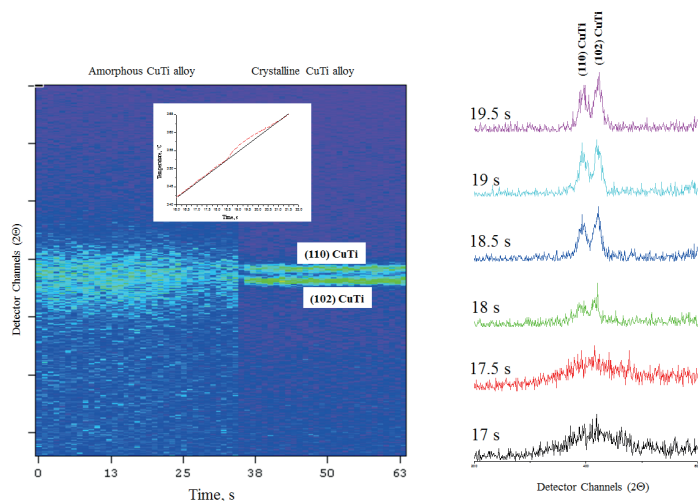


Рис. 18. Дифракционная картина нагрева аморфного сплава TiCu.

При нагреве интенсивность дифракционных линий кристаллического никеля возрастала постепенно, и переход занимал более 100 секунд (рис.20). Сопоставление аморфных сплавов CuTi, полученных разными методами показывает, что сплав, полученный скоростной закалкой является более стабильным по сравнению со сплавом, полученным методом механической активации.

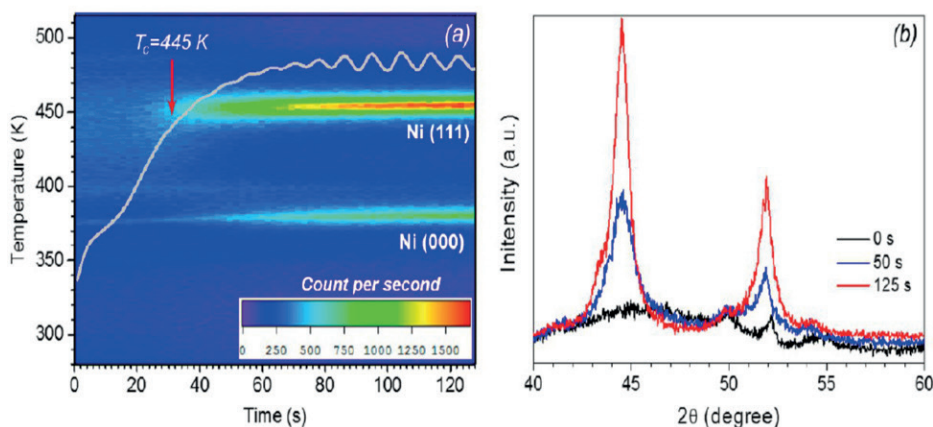


Рис. 20. Дифракционная картина кристаллизации аморфного Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана экспериментальная установка для исследования быстропротекающих материалообразующих процессов в гетерогенных конденсированных системах. Анализ эволюции кристаллической структуры реагирующе-

го материала проводится на основе «дифракционного кино», регистрируемого быстродействующим детектором рентгеновского излучения. Метод TRXRD апробирован при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и позволяет изучать процессы, происходящие непосредственно в волне горения. Полученные результаты дают возможность установить последовательность фазообразования, определить наличие промежуточных высокотемпературных фаз, установить кинетические закономерности синтеза. Анализ развернутой во времени дифракционной картины процесса, обеспечивает получение достоверной информации об особенностях фазообразования. Проведенные в ИСМАН исследования более 50 систем показали высокую информативность метода для установления механизма структурно-химических превращений в гетерогенных конденсированных системах. Показана принципиальная возможность применения метода TRXRD при изучении кристаллизации аморфных веществ, исследовании процессов горения растворов, при анализе фазового состава материалов в процессе термической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. ДАН СССР, 1972, т.204, с.366-369.
2. Baru S.E., Proviz G.I., Savinov G.A., et al. One-coordinate for Rapid Multisnap Recording of X-ray Pictures. Nuclear Instruments and Methods, 152 (1978) 195-197.
3. Baru S.E., Proviz G.I., Savinov G.A., et al. Two-coordinate X-ray Detector. Nuclear Instruments and Methods, 208 (1983) 445-447.
4. Aulchenko V.M., Feldman I.G., Khabakhpashev A.G., et al. One-coordinate X-ray Detector OD-2, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 261 (1987) 78-81.
5. В.В. Болдырев, В.В. Александров, Корчагин М.А., Толочко Б.П. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения ДАН СССР, 1981, т.259, №5, с.1127-1129.
6. В.В.Александров, М.А.Корчагин, Толочко Б.П., Шеромов М.А. Исследование СВС процессов методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения ФГВ, 1983, №4, с.65-66.
7. В.В. Болдырев, Н.З.Ляхов, Б.П.Толочко и др. Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения. Наука, Новосибирск, 1989, с. 144.
8. J. Wong, E.M. Larson, J.B. Holt, P.A. Waide, B. Ruff, and R. Frahm, Time resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions, Science, 1990, vol. 249, pp. 1406–1409.
9. E.M.Lars, J.Wong, J.B.Holt A time-resolved diffraction study of the Ta-C solid combustion system. J.Mater.Res., 1993, vol. 8, no. 7, pp.1533-1541.
10. J.F. Javel, M. Dirandh, J.J. Kuntz, F.Z. Nassik, J.C. Gachon Real time X-ray diffraction study of the formation by SHS of the phases γ' and H in the ternary system Al-Ni-Ti. Journal of Alloys and Compounds 247 (1997) 72-81.
11. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Пономарев В.И., Хоменко И.О., Заневский Ю.В., Черненко С.П., Смыков Л.П., Черемухина Г.А. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС. ДАН, 1993 , т.328, №1, с.72-74.
12. Chernukina G.A., Chernenko S.P., Ivanov A.B., Donets D.E., Zanevskii Yu.V. Automatized one-dimensional X-ray detector. Isotopenpraxis, GDR, 1990, no. 26, pp.547-549.

13. Khomenko I.O., Ponomarev V.I., Borovinskaya I.P. Peculiarities of the Time-Resolved X-ray Diffraction Applied to the Study of Phase-Forming Processes in an SHS-wave. *Int. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, 1994, vol. 3, no. 2, pp.117-121.
14. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии. *Кристаллография*, 1995, т.40, №1, с.14-17.
15. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Khomenko I.O., Mukasyan A.S., Ponomarev V.I., Rogachev A.S., Shkiro V.M. Dynamics of Phase Formation During SHS. *Int. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, 1995, vol. 20, pp.123-138.
16. Хоменко И.О., Мукасян А.С., Пономарев В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Динамика фазообразования при горении в системах металл-газ. *ДАН*, 1992 т. 326, №4, с.763-677.
17. Khomenko I.O., Mukasyan A.S., Ponomarev V.I. et al. Dynamic of phase forming processes in the combustion of metal-gas system, *Combustion and Flame*, 1993, vol. 92, pp.201-208.
18. Kovalev D.Yu., Shkiro V.M., Ponomarev V.I. Dynamics of phase formation during combustion of Zr and Hf in air. *International Journal of Self-Propagation Synthesis* 2007, vol.16, no. 4, pp. 169-174.
19. V.I. Ratnikov, I.P. Borovinskaya, and V.K. Prokudina SHS Hydrogenation and following Dehydrogenation of Titanium Sponge. *Int. J. SHS*, 2006, vol. 15, no. 2, p. 193.
20. V.K.Prokudina, D.Yu. Kovalev, V.I. Ratnikov, A.E.Sytschev, S.M. Busurin, I.P.Borovinskaya, A.I.Dekhtyar SHS hydrogenation of titanium: Some structural and kinetic features. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 114-118.
21. D.Yu.Kovalev, A.E.Sytschev, I.D.Kovalev, A.I.Dekhtyar, and I.V.Moiseeva. SHS Hydrogenation of Group IV Metals as Studied by Time-Resolved XRD. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol. 23, no. 4, pp. 197-201.
22. D.Yu. Kovalev, V.K Prokudina, V.I. Ratnikov, V.I.Ponomarev Thermal Decomposition of TiH_2 : TRXRD study. *International Journal of Self-Propagation Synthesis*, 2010, vol. 19, no. 4, pp. 253-257.
23. Kovalev D.Y., V.M. Shkiro, V.I. Ponomarev ,A.G. Merzhanov The Dynamics of Phase Formation in the Ti-xB(C) System at Its Combustion under Nitrogen and Air *International Journal of Self-Propagation Synthesis*, 2001, vol.10, no.3, pp.331-344.
24. Kovalev D.Yu., Shkiro V.M., Ponomarev V.I., Merzhanov A.G. Dynamics of Phase Formation During SHS of the Ti-C-B systems *International Journal of Self-Propagation Synthesis*, 2002, vol.11, no. 4, pp.307-311
25. Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu. Time-resolved X-ray Diffraction during Combustion in the Ti-C-B System. *International Journal of Self-Propagation Synthesis* 2005, vol.14, no. 2, pp.111-117.
26. A.G. Merzhanov, Kovalev D.Yu., Shkiro V.M., Ponomarev V.I. Phase formation in the Ti-B system. *International Journal of Self-Propagation Synthesis*, 2005, vol.14, no. 4, pp.337-344.
27. M. Sharafutdinov, V. Alexandrov, O. Evdokov, D. Naumov, B. Pirogov, E. Pismenskaya, A. Rogachev, B. Tolochko, *J.Synch.Rad.*, 10 (2003) 384.
28. Curfs, C., Turrillas, X., Vaughan, G.B.M., Terry, A.E.,Kvick, A., and Rodríguez, M.A., Al-Ni intermetallics obtained by SHS: a time resolved X-ray diffraction study, *Intermetallics*, 2007, vol. 15, no. 9, pp. 1163–1171.
29. Rogachev A.S., Khomenko I.O., Varma A., Merzhanov A.G., Ponomarev V.I. Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nickel Aluminides (part 2): Crystal Structure Formation in Combustion Wave. *Int. J. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, 1994, vol.3, no. 3, pp.239-251.

30. V.I. Ponomarev, I.D. Kovalev, D.Yu. Kovalev, S.V. Konovalikhin, N.A. Kochetov SHS in the Ni-Al system: A TRXRD study of product patterning. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol. 23, no. 2, pp. 101-105
31. A.S.Mukasyan, J.D.E.White, D.Kovalev, N.Kochetov, V.Ponomarev and S.Son Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica B*, 2010, vol.405, no. 2, pp.778-784.
32. D.Yu. Kovalev, N.A.Kochetov, V.I.Ponomarev and A.S.Mukasyan Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni-Al mixtures. *International Journal of Self-Propagation Synthesis* 2010, vol.19, no. 2, pp. 120-125.
33. N. A. Kochetov, I. D. Kovalev SHS reactions in Ni-Al foils: A time-resolved XRD study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol. 23, no. 1, pp. 55-57.
34. Григорян А.Э., Елистратов Н.Г., Ковалев Д.Ю., Мержанов А.Г., Носырев А.Н., Пономарев В.И., Рогачев А.С., Хвесюк В.И., Цыганков П.А. Автоволновое распространение экзотермических реакций в тонких многослойных пленках системы Ti-Al. *ДАН*, 2001, т.381, № 3, с.283-288.
35. J.-C. Gachon, A.S. Rogachev, H.E. Grigoryan, E.V. Illarionova, D.Yu. Kovalev, A.N. Nosyrev, N.V. Sachkova, P.A. Tsygankov. On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms. *Acta Materialia*, 53 (2005) 1225-1231.
36. А.С.Рогачев, Ж.К.Гашон, А.Э.Григорян, Д.Ю.Ковалев, В.И.Пonomarev, А.Н. Носырев, П.А.Цыганков, И.Ю.Ягубова Формирование кристаллической структуры продуктов при гетерогенной реакции в многослойных биметаллических наносистемах. *ДАН*, 2006, т.70, №4, с.620-622.
37. В. Розенбанд, А. Гани. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва*, том 50, № 6 (2014) 34–39.
38. D.Yu. Kovalev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, N.F. Shkodich Phase formation dynamics upon thermal explosion synthesis of magnesium diboride. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 2, pp. 2951-2959.
39. Potanin, A. Yu.; Levashov, E. A.; Kovalev, D. Yu. Dynamics of phase formation during the synthesis of magnesium diboride from elements in thermal explosion mode. *Russian Journal of Non-Ferrous*, 58 (2017) 4, pp.396- 404.
40. A. Yu. Potanin, D. Yu. Kovalev, Yu. S. Pogozheva, and N. Yu. Khomenko Metal-Doped MgB_2 by Thermal Explosion: a TRXRD Study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2018, vol. 27, no. 1, pp. 18–25.
41. A.Yu. Potanin, D.Y. Kovalev, E.A. Levashov, P.A. Loginov, E.I. Patsera, N.V. Shvyndina, K.S. Pervakov, V.A. Vlasenko, S.Y. Gavrilkin The features of combustion synthesis of aluminum and carbon doped magnesium diboride (2017) *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 541, pp. 1-9.
42. Михайлов Ю.М., Алешин В.В., Колесникова А.М., Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И. Механизм формирования наноразмерных частиц никеля и серебра в волне беспламенного горения нитрата целлюлозы в балластированных системах. *Доклады Академии Наук*, 2014, т.458, № 2, С. 172–176.
43. Yu.M. Mikhailov, V.V. Aleshin, A.M. Kolesnikova, D.Yu. Kovalev and V.I. Ponomarev Flameless Combustion Synthesis of Ni and Ag Nanoparticles in Ballasted Systems: A Time-Resolved X-ray Diffraction Study. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2015, vol.40, no. 1, pp.88-94.
44. S. V. Konovalikhin, D. Yu. Kovalev, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A. S. Shchukin Formation of nanolaminate structures in the Ti-Si-C system: A crystallochemical study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol.23, no. 4, pp. 217-221.

45. Vadchenko S.G., Sytshev, A.E., Kovalev, D.Yu., Shukin A.S, and Belikova A.F. SHS of MAX compounds in the Ti-Si-C system: influence of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol.23, no. 3, pp. 141-144.
46. С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Д.Ю. Ковалев, А.С. Щукин, С.В. Коновалихин. Особенности структурообразования в системе Ti-Si-C в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Российские нанотехнологии*, 2015, т. 10, № 1, с. 57-61.
47. A.E. Sytshev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, and N.V. Sachkova. SHS of Graded Ti-Al-C Ceramics: Composition of Transition Layers. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2012, vol. 21, no. 4, p. 231-235.
48. Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе Ti-Al-C при СВС. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017;(4):11-18.
49. P. M. Bazhin, D. Yu. Kovalev, M. A. Luginina, and O. A. Averichev. Combustion of Ti-Al-C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, vol. 25, no 1, pp. 30-34.
50. D. Yu. Kovalev, M. A. Luginina, and S. G. Vadchenko SHS in Zr-Al-C System: A Time-Resolved XRD Study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 149-154.
51. Vadchenko, S.G., Kovalev, D.Y., Luginina, M.A. Ignition and phase formation in the Zr-Al-C system, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2017, 53 (2), pp. 171-175.
52. Д.Ю. Ковалев, М.А. Лугинина, С.Г. Вадченко Рентгенографическое исследование СВС в системе Zr-Al-C. *Журнал Неорганической химии*, 2017, том 62, № 12, с. 1-7.
53. Kovalev, D.Y., Luginina, M.A., Vadchenko, S.G. X-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis in the Zr-Al-C system *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 62 (12), pp. 1638-1644.
54. Е.А.Амосов, Д.Ю.Ковалев, Е.И.Латухин, С.В.Коновалихин, А.Е.Сычев Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Al-C-B. *Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки»*. 2017. №2(54). С. 161-171.
55. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and nNitrides. – Wiley, VCH, 2013. – 437 p.
56. E.A. Levashov, Yu.S.Pogozhev, A.Yu.Potantin, N.A.Kochetov, D.Yu.Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A.Sviridova Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo-Si-B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceramics International* 40 (2014), 6541-6552.
57. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potantin, E.A. Levashov, D.Yu. Kovalev The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr-Al-Si-B system. *Ceramics International* 40 (2014) 16299-16308.
58. Potantin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si-C-B mixtures. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2015, Vol. 24, No. 3, pp. 119-127.
59. Potantin A.Yu., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the TiC-Ti₃PO_x-CaO system. *Ceramics International* 41 (2015) 8177-8185.
60. E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Yu. Kovalev Production of ultra-high temperature carbide (Ta, Zr) C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceramics International* 41 (2015) 8885-8893.

61. Yu.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev The kinetics and mechanism of combusted Zr-B-Si mixtures and the structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. *Ceramics International*. 42 (2016) 16758–16765.
62. Vorotilo, S., Levashov, E.A., Kurbatkina, V.V., Kovalev, D.Y., Kochetov, N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi_2 -SiC with hierarchical structure and superior properties (2018) *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2), pp. 433–443.
63. I.V.Iatsyuk, Yu.S.Pogozhev, E.A.Levashov, A.V.Novikov, N.A.Kochetov, D.Yu. Kovalev Combustion synthesis of high-temperature ZrB_2 -SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 38, Issue 7, July 2018, Pages 2792–2801.
64. K. V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan, Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: Mechanistic studies, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 24417–24427.
65. Varma, A. Mukasyan, A. Rogachev, K. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chemical Reviews*, 2016, 116, 23, 14493–14586.
66. С. И. Росляков, Д. Ю. Ковалев, А. С. Рогачев, Х. Манукян, А. С. Мукасян Горение растворов: Динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля Доклады Академии Наук, 2013, т. 449, № 3, с. 313–316.
67. A. Cross, S. Roslyakov, K. Manukyan, S. Rouvimov, A. Rogachev, D. Kovalev, E. Wolf and A. Mukasyan In situ preparation of highly stable Ni-based supported catalysts by solution combustion synthesis, *J.Phys.Chem. C* 2014, 118, 26191–26198.
68. G. Xanthopoulou, O. Thoda, S. Roslyakov, A. Steinman, D. Kovalev, E. Levashov, G. Vekinis, A. Sytshev, A. Chroneos Solution Combustion Synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure, *Journal of Catalysis*, 2018.
69. Д.Ю. Ковалев, С. Г. Вадченко, А.С. Рогачев, А. С. Аронин, М. И. Алымов Динамическая рентгенография перехода аморфного сплава TiCu в кристаллическое состояние ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2017, том 473, № 1, с. 1–4.
70. Д. Ю. Ковалев, С.Г. Вадченко, Н.Ф. Шкодич, С.С. Рувимов, А.С. Рогачев, М.И. Алымов Кристаллизация механоактивированного сплава CuTi. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2018, том 478, № 5, с. 523–527.
71. N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, A.A. Nepapushev, D.Yu Kovalev, I.D. Kovalev, S. Ruvimov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) 575–579.
72. K.V. Manukyan, C.E. Shuck, M.J. Cherukara, S. Rouvimov, D.Yu. Kovalev, A. Strachan, A.S. Mukasyan Exothermic Self-Sustained Waves with Amorphous Nickel. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (10), pp. 5827–5838.

ГЛАВА 24

СВС БОРИДНО-СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект 4, Москва, 119049, Россия.
yspogozhev@mail.ru*

DOI: 10.31857/S9785907036383000024

Создание нового поколения космических транспортных систем ставит перед собой ключевую научную задачу поиска новых материалов, стойких к окислению при температурах свыше 2000 °С, а также к воздействию высокоэнтальпийного потока газов, содержащего абразивные частицы. Такие материалы весьма перспективны для применения в гиперзвуковых транспортных средствах [1,2] с острыми кромками крыла и обтекателя, а также в космических аппаратах в области критической части сопловых блоков твердотопливных двигательных установок. В настоящее время для этих целей в качестве конструкционных материалов используются углерод-углеродные композиты, оксидная керамика и материалы на основе карбида и нитрида кремния. Однако температура эксплуатации таких материалов ограничена 1600 °С [3]. Решение поставленной задачи заключается в использовании твердых, сверхтугоплавких материалов с температурой плавления свыше 2000-3000 °С [4], к классу которых относятся композиты на основе боридов хрома CrB_2 , молибдена MoB и циркония ZrB_2 . Кроме того, бориды обладают высокой теплопроводностью, сравнимой с таковой для металлов, что обеспечивает быстрый отвод тепла от поверхности контакта с потоком окислительного газа, а композиционные материалы на их основе – высокой прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью и термостойкостью. В процессе высокотемпературного окисления боридов на их поверхности формируется защитный слой из оксида бора B_2O_3 , который эффективно препятствует диффузии кислорода вглубь материала [5-7]. Однако при температурах свыше 2200 °С начинается интенсивное испарение B_2O_3 , что приводит к разрушению защитного слоя. Из литературы известно, что для обеспечения целостности защитного слоя керамику на основе боридов легируют кремнийсодержащими соединениями, например, SiC , MoSi_2 , ZrSi_2 [5,6,8], что приводит к формированию при окислении стабильного защитного слоя из боросиликатного стекла [9]. Образование B_2O_3 способствует залечиванию трещин, образующихся в боросиликатном защитном слое из-за различий в коэффициентах термического расширения [10-11].

Для получения высокотемпературной композиционной керамики используются технологии горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) [5,6,8]. Альтернативным способом является метод

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющий получать высокочистые тугоплавкие соединения и их различные комбинации [12,13]. Метод СВС является высокопроизводительным и не требует высоких энергозатрат. Химическая чистота конечных (целевых) продуктов синтеза достигается за счет уникального эффекта «самоочистки» от примесей в результате достижения высоких температур в волне горения. Получение компактной конструкционной керамики обеспечивает технология силового СВС- компактирования, основанная на приложении внешнего давления к разогретым волной горения продуктам синтеза [12]. Данная технология успешно применяется для получения целого ряда керамических материалов конструкционного назначения. Среди них материалы на основе карбидов/карбонитридов TiC-Ni [14], TiC-NiAl [15], TiC-TiNi [16], TiC-Cr₃C₂-Ni [17], TiC-Ni-Ti₅Si₃-TiAl₃ [18], боридов CrB, CrB₂, Ti₂CrB₂, Cr₄Ti₉B [19], CrB-Cr₅Si₃-Cr₄Al₁₁ [20,21], TiB₂-Ti₅Si₃ [22], TiB₂-Ti₅Si₃-TiAl [23], ZrB₂-ZrSi₂ [24], MoSi₂-MoB [25], Mo₅SiB₂ [26], макс-фаз Ti₃AlC₂ [27], Ti_{1-x}Cr_xAlC [28] и др.

Создание перспективных высокотемпературных СВС- керамик требует предварительного проведения целого комплекса исследований в области структурной макрокинетики, включая изучение кинетики и механизмов процесса горения, возможных путей протекания химических реакций в волне горения, механизмов фазо- и структурообразования продуктов в зависимости от условий СВС, что позволит управлять процессом синтеза и получать материалы с заданными свойствами.

В данном разделе представлены результаты исследований кинетики горения, механизмов фазо- и структурообразования при синтезе перспективной боридно-силицидной керамики в системах Cr-Al-Si-B, Mo-Si-B и Zr-Si-Al-B.

1. Керамические материалы в системе Cr-Al-Si-B

Композиционные керамические материалы в системе Cr-Al-Si-B имеют перспективу промышленного применения, как в качестве конструкционных материалов, так и в качестве электродов и мишеней-катодов для электроискрового и ионно-плазменного осаждения защитных покрытий [29-30]. Наличие в составе покрытия элементов Cr, Al и Si позволяет добиться сочетания высокой термической стабильности, коррозионной стойкости, стойкости к окислению при повышенных температурах [31,32].

В двойных системах Cr-Si и Cr-Al наибольшим тепловым эффектом образования ($-\Delta H_{298}^0$) обладают соединения Cr₅Si₃ (326,6 кДж/моль) и Cr₄Al₉ (135,7 кДж/моль) [33], что подчеркивает возможность их получения методом СВС. Энтальпия образования CrB₂ ($-\Delta H_{298}^0 = 126,4$ кДж/моль) несколько выше по сравнению с CrB ($-\Delta H_{298}^0 = 105,2$ кДж/моль), а также он обладает максимальной температурой плавления и лучшими показателями жаро- и термостойкости среди соединений в системе Cr-B [34].

В подразделе представлены результаты ранее проведенных исследований, опубликованных в работах [20,21] по синтезу материалов, содержащих вышеуказанные соединения в различном соотношении. Составы реакцион-

ных смесей были рассчитаны в предположении полного химического превращения в соответствии с условием:

$$50\% (5\text{Cr}+3\text{Si}) + X\% (4\text{Cr}+9\text{Al}) + (50-X)\% (\text{Cr}+2\text{B}) \quad (1)$$

где X – параметр зашихтовки, равный 15, 30 и 40 %, обеспечивающий получение керамики с необходимым элементным составом для ее последующего распыления. Реакционные смеси готовили в шаровой вращающейся мельнице из элементных порошков хрома ПХ-1С, алюминия АСД-1, черного бора Б-99А и кремния, полученного размолом монокристаллов КЭФ-4.5 ориентации 100.

Кинетика горения реакционных смесей изучалась с использованием лабораторного СВС-реактора по известной методике [12,13]. Температура горения (T_z) фиксировалась W-Re термопарой, а скорость горения (U_z) высокоскоростной видеосъемкой. Экспериментальные зависимости T_z и U_z от начальной температуры (T_0) представлены на Рис. 1.

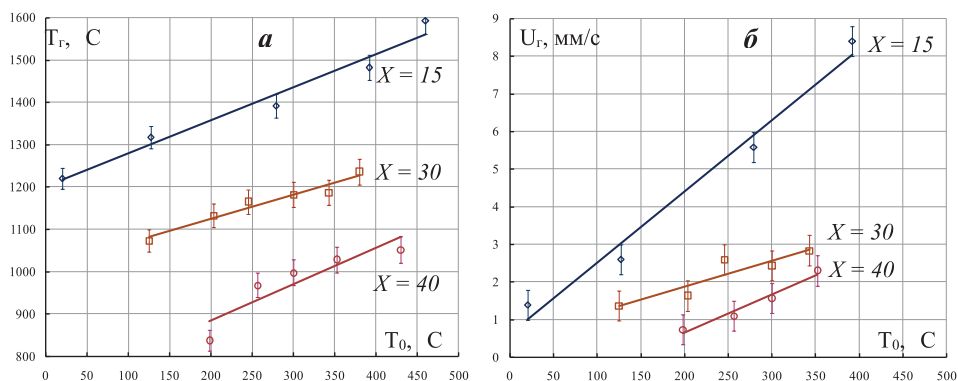


Рис. 1. Экспериментальные зависимости T_z (а) и U_z (б) от T_0

При $T_0 = 20$ °С инициировать горение удалось только в смеси с $X = 15$ %, T_z которой составила 1240 °С, что ниже адиабатического значения ($T_z^{ad} = 1323$ °С), рассчитанного по программе «Thermo» [12,13]. Это связано с неполным химическим превращением в зоне горения и тепловыми потерями на прогрев окружающей среды. Для инициирования СВС-реакции в смесях с $X = 30$ и 40 % потребовался дополнительный нагрев до $T_0 = 150$ и 220 °С соответственно. Полученные зависимости $T_z(T_0)$ и $U_z(T_0)$ линейны, что характерно для СВС-процессов, при которых не происходит полного расплавления продуктов. Также это косвенно свидетельствует о неизменной стадийности химических превращений в интервале $T_0 = 20 \div 480$ °С. С ростом X от 15 до 40 %, т.е. с увеличением содержания алюминия и уменьшения бора в реакционной смеси, T_z и U_z снижаются, меняется угол наклона зависимостей от T_0 . Последнее связано с разницей значений эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) процесса горения, которая оценивалась по формуле $E_{эфф} = 2Rtga$, где R – универсальная газовая постоянная, tga определяется графически путем спрямления в полулогарифмических координатах зависимости $\ln(U_z/T_z)$ от $1/T_z$ (рис. 2).

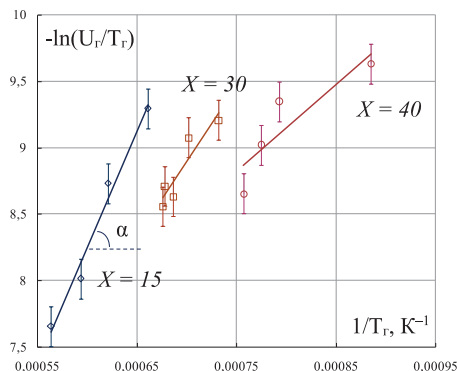


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения для смесей при $X = 15$, 30 и 40 %.

С изменением состава реакционных смесей меняется угол наклона прямых α (Рис. 2), а, следовательно, значения $E_{эфф}$ будут различны. Известно, что для элементных смесей, при горении которых образуются интерметаллиды и силициды, $E_{эфф}$ составляет $100 \div 200$ кДж/моль [35], что заметно ниже по сравнению с процессом горения с образованием боридов – $300 \div 400$ кДж/моль [35]. Для смеси с $X = 15$ % значение $E_{эфф}$ составляет 291 кДж/моль, а для смеси с $X = 40$ % – 110 кДж/моль. Разница в значениях $E_{эфф}$ может быть обусловлена сменой механизма горения. При $X = 15$ % определяющими являются твердофазные реакции образования силицидов и боридов хрома из элементов с участием газофазного массопереноса летучего соединения B_2O_2 [12,36].

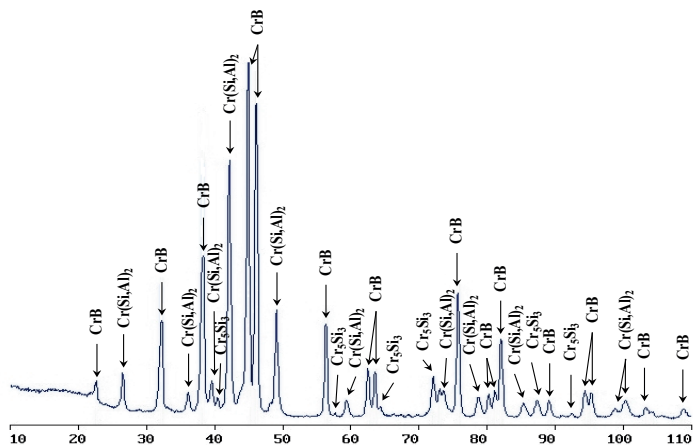


Рис. 3. Дифрактограмма конечного СВС- продукта при $X = 15$ %.

При этом лимитирующей стадией является реакционная диффузия. При увеличении содержания алюминия в исходной смеси ($X = 40$ %) количество жидкой фазы увеличивается и определяющим становится химическое взаимодействие хрома с расплавом Al-Si эвтектического состава, образуя-

щегося при 577 °С [37]. В этом случае $E_{эфф}$ снижается до 110 кДж/моль. С ростом доли расплава взаимодействие Cr с Al, Si и В протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения применялся метод закалки фронта горения в медном клине [38]. Характерные зоны образца с остановленным фронтом горения (ОФГ) изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Эксперименты проводились для смеси с $X = 15\%$, горение которой возможно без предварительного подогрева. На Рис. 3 представлена дифрактограмма остывшего ОФГ образца. Фазовый состав продуктов синтеза содержит три фазы: CrB, $Cr(Si,Al)_2$ и Cr_5Si_3 .

На Рис. 4 представлены микроструктуры ОФГ образца, соответствующие различным участкам закаленного фронта: исходная смесь (а); фронт горения (б,в); зона горения (г); зона догорания (д); конечный продукт (е). В таблице 1 приведены данные локального ЭДС анализа. Структура исходной смеси (Рис. 4а) включает в себя светлые округлые частицы Cr, темно-серые округлые частицы Al, частицы Si осколочной формы и высокодисперсные частицы В, находящиеся в темно-серой матрице. Слева от видимой линии фронта горения (Рис. 4б) находится зона прогрева с еще не прореагировавшими исходными реагентами. Справа от фронта расположена зона горения, в которой образуется расплав эвтектического состава Al-12,2Si ат. % [39], в котором растворяются частицы хрома.

ЭДС характерных областей фронта горения (рис. 4б) показал, что в точках 1 и 2 состав закаленного расплава схожий и содержит 22÷25 ат. % Cr, что подтверждает его прямое растворение в расплаве без образования промежуточного слоя продукта. Этот факт объясняет более чем двукратное уменьшение $E_{эфф}$ с увеличением доли расплава. На границе с закаленным расплавом (рис. 4в) присутствуют две фазы: фаза близкая по составу алюмосилициду хрома $Cr(Si,Al)_2$ (точка 3) с размером зерен 1-3 мкм; высокодисперсные зерна бориды хрома Cr_xB_y , расположенные в расплаве Al (точка 4), что говорит о протекании взаимодействия Cr с В через расплав. С ростом T_p до 1240 °С растворимость Cr и В в расплаве повышается до ~25 и ~15 ат. %, соответственно [39]. Наличие небольшого количества Si в точке 4 (рис. 4в) связано с гетерогенностью смеси. В этой области химическое взаимодействие Cr с В (особенно при малых X) может протекать и через расплав, и по механизму реакционной диффузии при переносе бора к поверхности Cr через газовую фазу в результате образования летучего соединения B_2O_2 [36,40].

На Рис. 4г показана следующая стадия структурообразования в зоне горения, когда вокруг частицы Cr формируется кольцевая область светло-серого цвета (точка 6) толщиной ~2 мкм с элементным составом, соответствующим соединению Cr_5Si_3 . Образование данного силицида термодинамически оправдано. Кроме того, на данной стадии можно наблюдать зерна игольчатой формы, соответствующие бориду хрома Cr_xB_y .

На Рис. 4д представлена характерная микроструктура зоны дореагирования, содержащая светлые округлые зерна Cr_5Si_3 (точка 8) и соединение $Cr(Si,Al)_2$ (точка 9) в качестве матрицы. На границе между зернами матрицы расположены игольчатые субмикронные зерна бориды хрома. По мере при-

ближения к зоне конечного продукта (рис. 4е) происходит выравнивание химического состава. Результаты микроструктурных исследований в данной области хорошо коррелируют с результатами РФА (рис. 3). Продукты горения являются трехфазными и представлены зернами Cr_xB_y размером ~ 1 мкм, равномерно распределенными в матрице из алюмосилицида хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и небольшого количества зерен Cr_5Si_3 , которые неотличимы по контрасту от зерен Cr_xB_y , но имеют ограниченную форму.

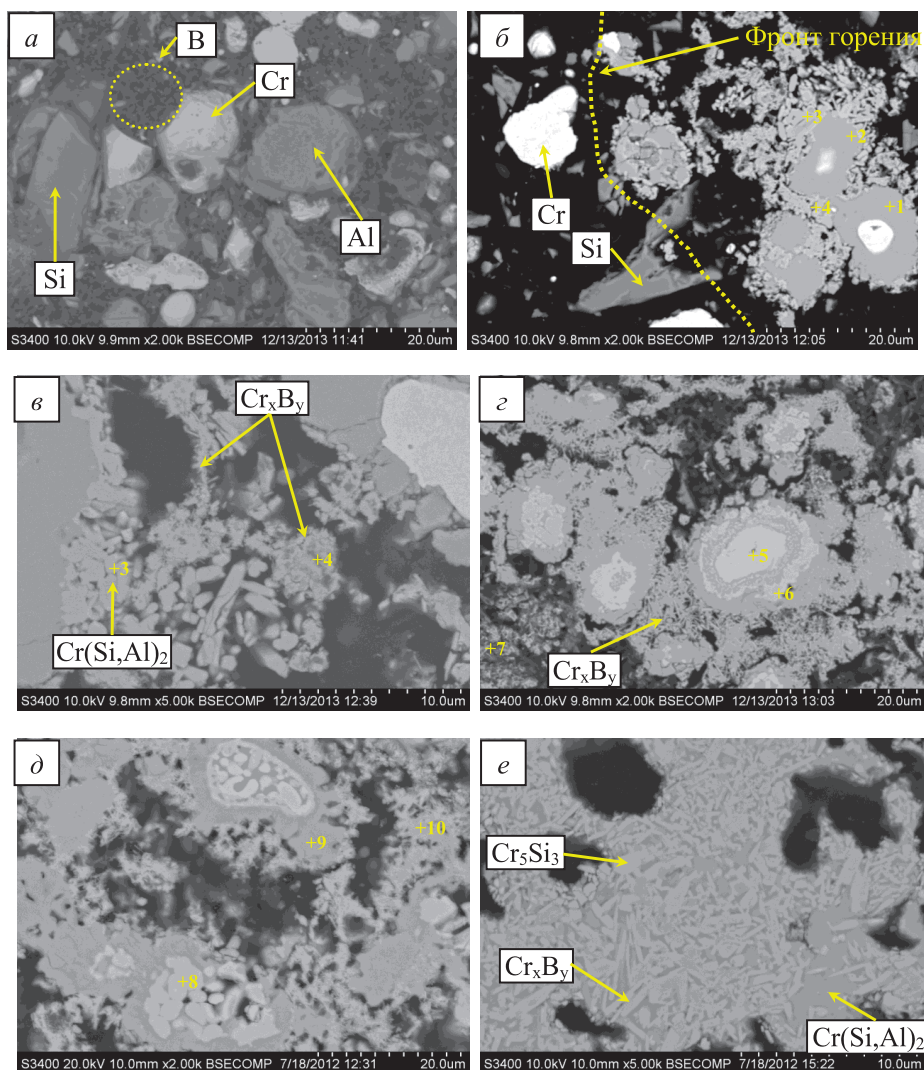


Рис. 4. Микроструктуры характерных зон ОФГ образца при $X = 15$: а – исходная шихта; б, в – фронт горения; г – зона горения; д – зона догорания; е – конечный продукт.

Таблица 1. Химический состав структурных составляющих ОФГ при $X = 15\%$.

Точка	Содержание, ат. %			
	Cr	Al	Si	B
1	21,5	70,1	8,4	—
2	25,8	65,5	8,7	—
3	34,3	20,8	44,9	—
4	55,2	27,1	1,3	16,4
5	100	—	—	—
6	62,9	1,8	35,3	—
7	—	—	100	—
8	61,7	1,9	36,4	—
9	35,1	17,7	47,3	—
10	65,7	10,5	1,0	22,8

На основе полученных представлений предложен механизм структурообразования в волне горения системы Cr-Al-Si-B. Первоначально в зоне прогрева происходит образование эвтектического расплава Al-Si с последующим формированием реакционной поверхности путем его растекания по поверхности частиц Cr и B. После насыщения расплава Cr и B из него кристаллизуются зерна $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и Cr_xB_y . В местах, обогащенных Si, в зоне горения выделяются зерна Cr_5Si_3 . Наряду с этим в областях, обогащенных хромом и бором и обедненных кремнием и алюминием, образование боридов хрома Cr_xB_y может протекать по механизму твердофазного взаимодействия при доставке бора с помощью летучего агента B_2O_2 . Для уточнения стехиометрии первичных зерен Cr_xB_y требуется проведение дополнительных исследований процесса горения, например, методом динамической дифрактографии (ДД) [41].

Исследования эволюции кристаллической структуры в процессе СВС методом ДД проводились на примере смеси с $X = 15\%$, горение которой возможно при $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Эксперименты проводили при времени экспозиции 0,25 с в атмосфере гелия, что препятствовало образованию Cr_2O_3 на поверхности образца при горении. На рис. 5 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, снятых при сгорании образца. Дифрактограмма исходной смеси представлена на рис. 5а. После прохождения фронта горения через $\tau = 0,25$ с (рис. 5б) на дифрактограмме исчезают пики Al (111) и Si (311), уменьшается интенсивность пиков Si (111) и (220), что свидетельствует о полном расплавлении Al и частичном Si в результате эвтектической реакции. Спустя 1,75 с на дифрактограмме (рис. 5в) появляются линии моноборида CrB (021), (130) и (131), возможные механизмы образования которого указаны выше. На данной дифрактограмме также еще присутствуют линии исходных Si (111) и Cr (110). Линии, соответствующие химическому соединению $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, появляются чуть позже, через 2,75 с (рис. 5г). Окончательный состав продуктов (рис. 5д) формируется спустя 4,00 с и содержит моноборид CrB и тройное соединение $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. Отсутствие фазы Cr_5Si_3 в составе конечных продуктов, идентифицированной методом РФА, а также в микроструктуре ОФГ образца, вероятно связано с гетерогенностью образца, когда

в области анализа не оказалось избытка Si. Кроме того, зерна Cr_5Si_3 могут располагаться на некотором расстоянии от анализируемой поверхности, не видимом для ДД, а также при таком коротком времени экспозиции интенсивность линий Cr_5Si_3 может быть настолько мала, что они не различимы с фоном. Таким образом, в процессе горения смеси с $X = 15$ первичной фазой является CrB, а фаза $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ формируется через ~ 1 с.

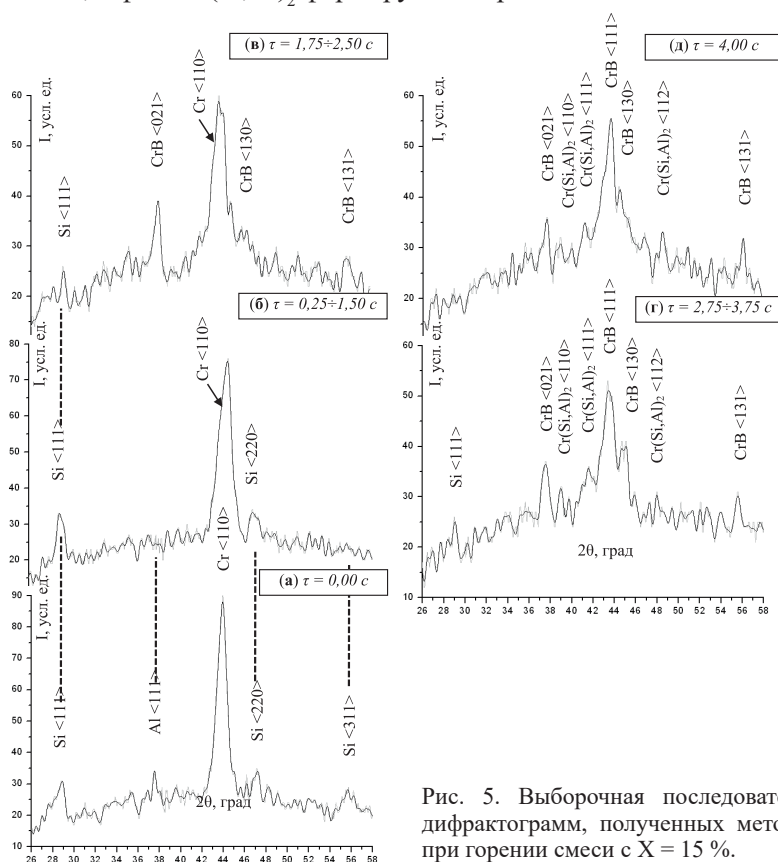


Рис. 5. Выборочная последовательность дифрактограмм, полученных методом ДД при горении смеси с $X = 15$ %.

Фазовый состав образцов, полученных силовым СВС- компактированием (рис. 6), несколько отличается от расчетного, также как и состав продуктов, полученных при изучении кинетики СВС- процесса. В компактных образцах присутствует моноборид CrB вместо CrB_2 , фаза $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$ или $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ вместо Cr_4Al_9 . Вероятно, это связано с избытком Cr по отношению к B в исследуемой системе, что приводит к образованию моноборида CrB. Следует отметить, что проведение последующего вакуумного отжига при 900°C в течение 2-х часов не меняет фазовый состав продуктов.

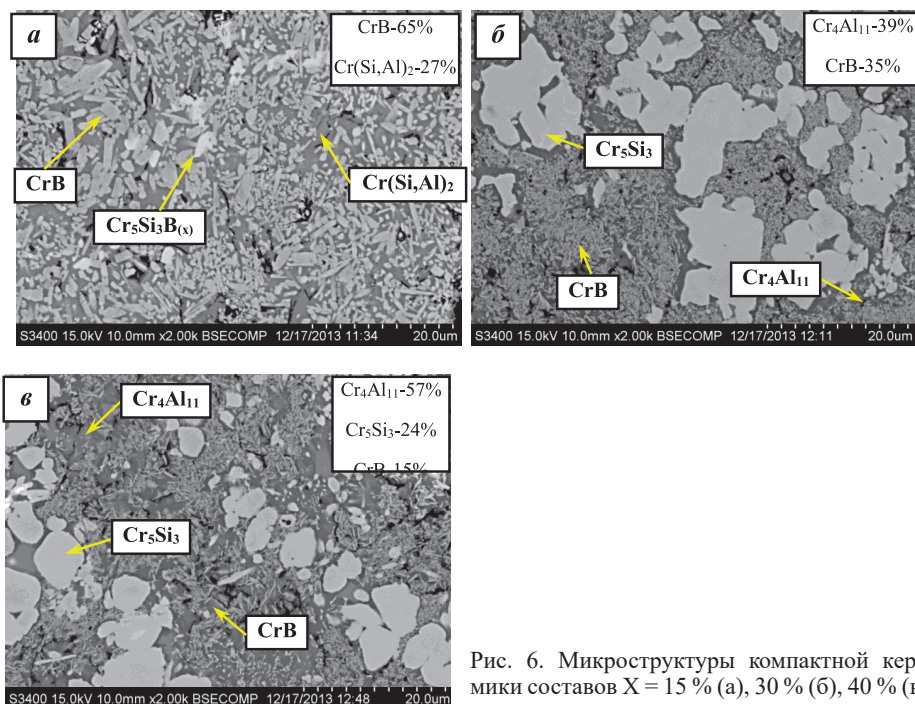


Рис. 6. Микроструктуры компактной керамики составов $X = 15\%$ (а), 30% (б), 40% (в).

В компактных образцах при $X = 30$ и 40% содержание Cr_5Si_3 в 2 раза ниже расчетных значений. При $X = 15\%$ продукты содержат фазу $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, а также небольшое количество боросилицида $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$. Последний образовался в зоне дореагирования в результате взаимодействия борида и силицида хрома, т.к. при высоких температурах атомы В и Si проявляют способность к взаимозамещению [43]. Несмотря на некоторые отличия экспериментального фазового состава от расчетного, сохраняется общая тенденция: с ростом X снижается концентрация CrB и увеличивается алюминида хрома.

Микроструктура компактного образца при $X = 15\%$ (рис. 6а) преимущественно состоит из игольчатых зерен CrB с продольным размером порядка 3–5 мкм, равномерно распределенных в связке из $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, а также встречаются редкие включения зерен $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$. Структура керамики при $X = 30\%$ (рис. 6б) отлична и состоит из зерен Cr_5Si_3 размером 5–10 мкм, расположенных в матрице из $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$, а концентрация зерен CrB заметно ниже. Дальнейшее увеличение X до 40% (рис. 6в) приводит более чем к 3-х кратному измельчению боридных зерен. Помимо крупных зерен Cr_5Si_3 и связки $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$ в данном образце встречаются включения $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$.

Таким образом, по результатам исследований был сделан вывод о механизме горения и структурообразования в СВС- системе Cr-Al-Si-B. Первоначально в зоне прогрева происходит контактное плавление эвтектики Al-Si с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания образовавшегося расплава по поверхности частиц Cr и В, и последующее насыщение расплава этими элементами с дальнейшей кристаллизацией

зерен CrB и Cr_5Si_3 или $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. В областях, обогащенных Cr и B и обедненных расплавом, формирование CrB может протекать по механизму твердофазного взаимодействия с доставкой бора через газовую фазу. С увеличением количества Al в смеси возрастает доля эвтектического расплава Al-Si и лимитирующей стадией процесса горения становится растворение частиц Cr в расплаве, что приводит к снижению эффективной энергии активации. Кинетические зависимости линейны и имеют классический вид, что свидетельствует о неизменной стадийности химических превращений: первоначально образуется моноборид хрома CrB , а затем силицид Cr_5Si_3 или аллюмосилицид хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$.

2. Керамические материалы в системе Mo-Si-B

Материалы на основе силицидов молибдена широко используются для защиты от высокотемпературного окисления различных ответственных изделий из никелевых, титановых, хромистых, ниобиевых сплавов и молибдена. Они обладают относительно высокой температурой плавления, высокой прочностью, сопротивлением ползучести и стойкостью к окислению [44]. В бинарной системе Mo-Si наиболее тугоплавким является химическое соединение Mo_5Si_3 ($T_{\text{пл}} = 2180^\circ\text{C}$), которое характеризуется отличной высокотемпературной прочностью. Однако его стойкость к окислению ниже, чем у MoSi_2 [45,46]. Для обеспечения высокой жаростойкости материалов на основе силицида молибдена при сохраняющемся сопротивлении ползучести в диапазоне температур $800\text{--}1450^\circ\text{C}$ используется легирование бором [47,48]. В работах [49-51] изучены свойства сплавов в тройной системе Mo-Si-B при варьировании концентраций в интервалах 9–12 ат.% Si и 8–20 ат.% B . Данные материалы помимо высокотемпературной прочности и стойкости к окислению обладают высокой вязкостью разрушения. Большое количество работ посвящено исследованию сплавов на основе T_2 -фазы (Mo_3SiB_2) [26,52-54], которая обладает высоким потенциалом в области ультравысокотемпературных применений.

Проведение элементного синтеза керамических материалов в системе Mo-Si-B без предварительного подогрева затруднено в связи с невысоким тепловым эффектом образования силицидов и боридов молибдена [12,55]. В отличие от бинарных систем Mo-Si и Mo-B информации о получении методом СВС керамических материалов в тройной системе Mo-Si-B явно недостаточно. При горении смесей в данной тройной системе имеются две основные химические реакции, одна из которых протекает с образованием силицида молибдена по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая, продуктом которой является борид молибдена, за счет газофазного переноса одного реагента к другому. Эти химические реакции могут протекать как последовательно в режиме отрыва, так и параллельно в режиме слияния. При этом стадийность протекания зависит не только от состава реакционной смеси, но также и от масштаба её гетерогенности, дисперсности исходных порошков, и начальной температуры.

В данном подразделе представлены результаты ранее проведенных исследований, опубликованных в работе [25] по изучению кинетики процесса

горения и синтезу материалов в тройной системе Mo-Si-B. Экспериментальные исследования процесса горения проводились для трех составов (табл. 2), представляющих интерес как с позиции горения, так и практического применения в качестве мишеней-катодов для магнетронного распыления жаростойких покрытий с различным соотношением кремния, бора и молибдена.

Таблица 2. Составы смесей в системе Mo-Si-B.

Состав	Mo		Si		B	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
1	90,49	60,0	4,41	10,0	5,10	30,0
2	74,12	40,0	21,7	40,0	4,18	20,0
3 (Mo ₃ SiB ₂)	90,61	62,5	5,31	12,5	4,08	25,0

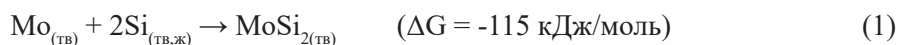
Состав 3 был рассчитан на получение 100 % T₂-фазы (Mo₃SiB₂). Реакционные смеси готовились в ШВМ из элементных порошков молибдена ПМ-99,95, кремния, полученного разломом монокристаллов КЭФ-4.5, бора черного аморфного Б-99А.

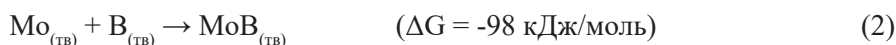
В таблице 3 для выбранных составов приведены расчетные значения T_{ad} и равновесные составы продуктов горения при различных значениях T_0 : комнатной, минимально возможной для инициирования СВС-реакции; предельной экспериментальной температуре прогрева смеси. При этом термодинамические расчеты показали, что равновесный состав продуктов синтеза не зависит от T_0 .

Таблица 3. T_{ad} и равновесный состав продуктов горения при различных T_0 .

Состав смеси	T_0 , °C	T_{ad} , °C	Состав продуктов, мас. %		
			Mo ₃ Si (тв)	MoSi ₂ (тв)	MoB (тв)
1	20	1838	49,6	—	50,4
	220	1965	49,6	—	50,4
	490	2025	49,6	—	50,4
2	20	1808	—	58,7	41,3
	270	1966	—	58,7	41,3
	490	2027	—	58,7	41,3
3	20	1790	59,7	—	40,3
	270	1956	59,7	—	40,3
	490	2025	59,7	—	40,3

Результаты расчета энергии Гиббса, проведенного для интервала температур 1230–1930 °C с использованием online-калькулятора FACT, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада), показали, что наиболее вероятно протекание следующих химических реакций при горении выбранных смесей:





В работах [55,56] по результатам изучения особенностей процесса горения в бинарной системе Мо-В сделано предположение о ведущей роли газификации Мо. В результате взаимодействия частиц Мо с примесным кислородом по реакции $\text{Mo} + 3/2\text{O}_2 = \text{MoO}_3$ ($\Delta G = -244$ кДж/моль) образуется легколетучий субоксид, который затем взаимодействует с бором по реакции $\text{B}_{(\text{ТВ})} + \text{MoO}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{MoB}_{(\text{ТВ})} + 3/2\text{O}_2$ образует МоВ. Однако расчетное значение энергии Гиббса для данной реакции в указанном интервале температур составляет порядка +130 кДж/моль. Это означает, что наиболее предпочтительной является реакция (3), протекающая с образованием B_2O_3 .

На рис. 7 представлены кинетические зависимости $T_2(T_0)$ и $U_2(T_0)$ для рассматриваемых составов смесей. При $T_0 = 20$ °С инициировать горение удалось лишь для смеси состава 2 с наибольшим содержанием Si. Для смесей составов 1 и 3 потребовался дополнительный нагрев до 220 °С и 270 °С соответственно. Кинетические зависимости для состава 3, рассчитанного на образование 100 % T_2 -фазы, линейно возрастают, что характерно для реакций протекающих в твердой фазе или в ходе которых не происходит полного плавления продуктов. Линейный ход кривых свидетельствует о неизменной стадийности химических реакции в интервале $T_0 = 270\text{-}490$ °С.

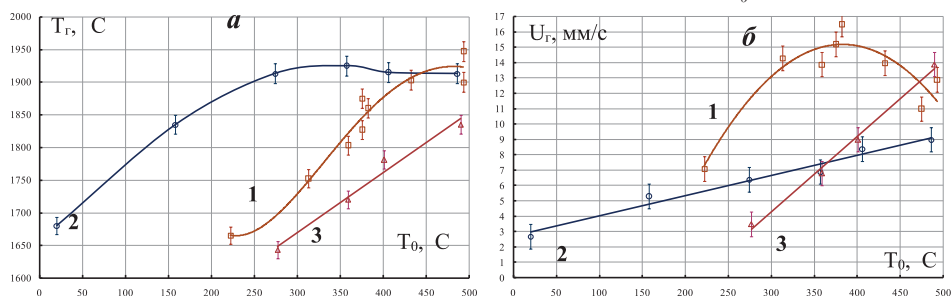


Рис. 7. Кинетические зависимости T_2 (а) и U_2 (б) от T_0

Особенностью состава 2 является выход кривой $T_2(T_0)$ на насыщение при ~1900 °С, что связано с плавлением тройной эвтектики $\text{MoB-MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$.

Для состава 1 с минимальным содержанием Si на кинетической кривой зависимости $U_2(T_0)$ наблюдается выраженный максимум скорости горения при $T_0 = 390$ °С, равный 6 мм/с. Необычным является эффект 1,5-кратного снижения U_2 при увеличении T_0 свыше 390 °С. Для установления возможных причин такого влияния в работе был проведен анализ динамики структурно-фазовых превращений.

В интервале температур 1650-1830 °С из всех исходных реагентов плавится только Si ($T_{\text{пл}} = 1414$ °С). В системе Мо-Si-В движущей силой процесса горения является образование расплава Si и его взаимодействие с Мо по известному механизму [57,58], когда на поверхности частиц Мо форми-

руется пленка промежуточного низшего силицида Mo_3Si , а на её границе с расплавом формируются зерна MoSi_2 . Параллельно с этим, а возможно и с небольшим временным отрывом, что свойственно многокомпонентным микрогетерогенным системам, частицы Мо реагируют с бором. Это взаимодействие может протекать по трем возможным сценариям:

1) прямое твердофазное взаимодействие контактирующих частиц Мо и В путем реакционной диффузии бора в молибден (при малой концентрации Si);

2) через расплав Si (для смесей, богатых Si) путем растворения Мо и В в расплаве с последующим выделением из него кристаллитов борида молибдена, а также образованием промежуточного продукта Mo_3Si и зерен силицида MoSi_2 как описано выше. Возможность реакционного взаимодействия при растворении бора в расплаве Si показана в работах [59,60]. Исходя из величины коэффициента диффузии В в расплаве Si ($D = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1414°C [61]) можно оценить характерное время растворения частицы В (размером $r = 10^{-5} \text{ см}$) по формуле $\tau = r^2/D$. Оно оказалось предельно мало и составляет 10^{-6} с .

3) посредством газофазного массопереноса летучего субоксида MoO_3 к пространственно разделенным (или точечно контактирующим) частицам бора с последующим образованием борида молибдена по реакции 3.

В зависимости от масштаба гетерогенности шихты предпочтительными могут быть сценарии 2 или 3. Кроме того, возможна реализации нескольких сценариев одновременно в различных элементарных ячейках реагирующей гетерогенной системы.

На рис. 8 приведены термограммы процесса горения для смеси с наибольшим содержанием Si (состав 2) при различных T_0 . На температурном профиле, снятом при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ присутствуют два максимума тепловыделения, что свидетельствует о последовательном протекании химических превращений. При этом, предположительно, ведущей реакцией является образование силицида молибдена. Затем с временным отрывом в 1.2 с наблюдается второй максимум тепловыделения от реакции образования борида молибдена. При увеличении T_0 до $274\text{--}486^\circ\text{C}$ на соответствующих термограммах процесса горения наблюдается только один максимум тепловыделения.

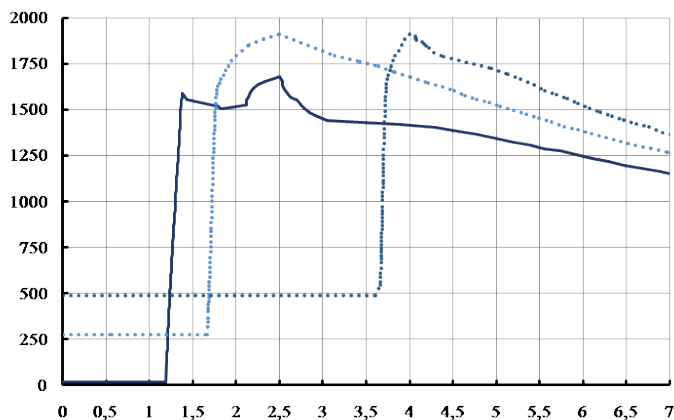


Рис. 8. Термограммы процесса горения для смеси состава 2 при различных T_0 : 20 °C (а), 274 °C (б) и 486 °C (в).

Эксперименты по определению стадийности фазообразования методом ДД были проведены только для смеси состава 2, что также связано с методическими ограничениями используемого метода, когда измерения возможны только для составов которые горят при условии $T_0 = T_{\text{комн}}$. На Рис. 9 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, характеризующих фазовое состояние образца состава 2 в различные промежутки времени в процессе горения.

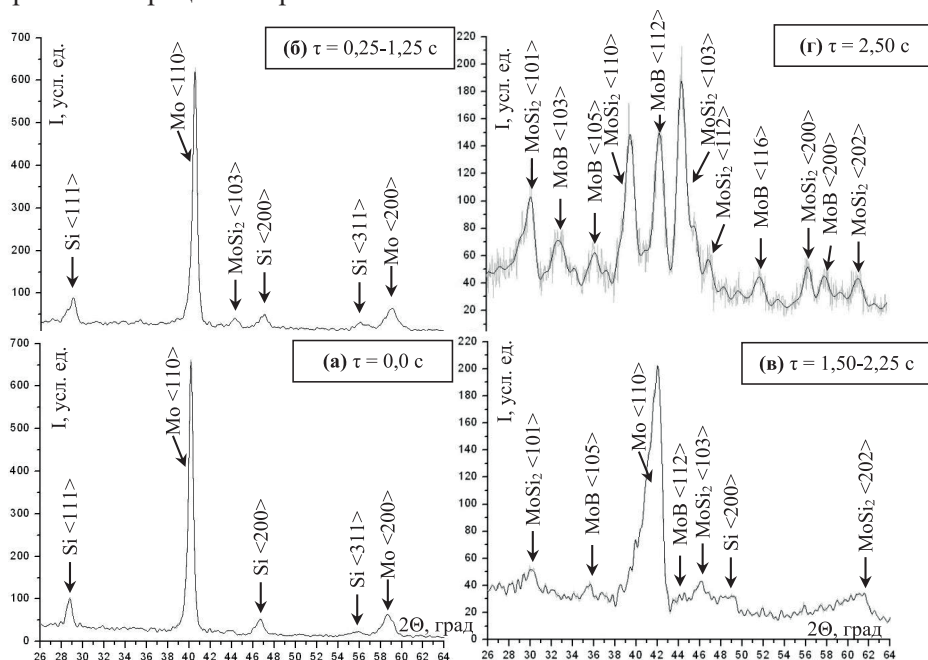


Рис. 9. Выборочная последовательность дифрактограмм, характеризующих фазовое состояние образца состава 2 в различные промежутки времени в процессе горения.

Представленные результаты ДД подтверждают высказанное предположение о протекании процесса горения в режиме отрыва при $T_0 = T_{\text{комн}}$, когда в первую очередь формируется дисилицид молибдена MoSi_2 . Самостоятельные линии борида молибдена MoB , появляются на дифрактограммах спустя 1,25 с, что соответствует профилю волны горения, приведенному на рис. 8.

Таким образом, установлена стадийность протекания химических реакций, которая определяет механизм горения. С ростом T_0 происходит слияние двух максимумов тепловыделения и горение переходит из режима отрыва в режим слияния (рис. 8). В составе 2 наибольшее содержание Si, а, следовательно, доля расплава довольно велика, и взаимодействие Mo с Si и B в большинстве элементарных ячеек протекает через расплав по сценарию 2. При этом лимитирующей стадией процесса горения является реакционная диффузия через слой промежуточных продуктов.

Пространственно-временное разделение химических реакций образования MoSi_2 и MoB обусловлено первоочередным образованием слоя промежуточного продукта Mo_3Si на поверхности частиц Mo с, что приводит к торможению растворения Si в Mo и Mo в расплаве. Увеличение T_0 приводит к росту T_z и, следовательно, увеличению коэффициентов диффузии Mo и Si через слой промежуточного продукта, что сокращает время между стадиями химического реагирования с образованием MoSi_2 и MoB и приводит к слиянию максимумов тепловыделения (Рис. 8). Переход горения в режим слияния не сказывается на линейном ходе кривых $U_z(T_0)$ (рис. 7). Вероятно, это связано с малой концентрацией бора (4,18 %) по сравнению с Si (21,7 %) в составе 2 и сравнительно невысоким тепловым эффектом реакции (2) в сравнении с реакцией (1), а, следовательно, вклад в общее тепловыделение в системе от образования MoB довольно мал, что не приводит к появлению перегиба на зависимости $U_z(T_0)$.

Для состава 1 с минимальным содержанием Si , также следует ожидать смены стадийности химических реакций. На зависимости $U_z(T_0)$ наблюдается выраженный максимум (Рис. 7), который скорее всего связан с переходом горения из режима слияния в режим отрыва. При T_0 свыше 390 °С и малой доле расплава, реакция образования MoSi_2 , протекающая по сильно активированному механизму реакционной диффузии, начинает опережать реакцию образования MoB , контролируруемую переносом через газовую фазу. Это приводит к уширению зоны горения, и, соответственно, замедлению темпа роста T_z и снижению U_z .

На основании полученных экспериментальных зависимостей $T_z(T_0)$ и $U_z(T_0)$ для исследуемых составов рассчитана $E_{\text{эфф}}$ процесса горения по аналогии с системой Cr-Al-Si-B . На Рис. 10 представлены полулогарифмические зависимости скорости горения от обратной температуры горения.

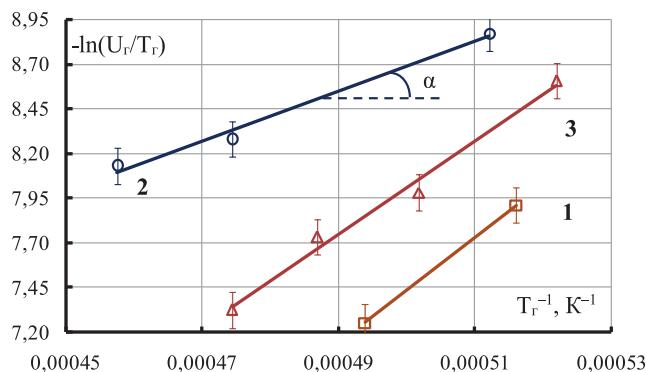


Рис. 10. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения для исследуемых смесей.

Исходя из линейного приближения для состава 3 (рассчитанного на образование 100 % Mo_5SiB_2) $E_{\text{эфф}} = 434$ кДж/моль. Это характерно для процесса, контролируемого реакционной диффузией типа твердое–жидкость [35], в котором лимитирующей стадией является взаимная диффузия Si и Mo через слой промежуточного продукта Mo_3Si . Для состава 1 (с наименьшим содержанием Si) в интервале $T_0 = 220 \div 370$ °C $E_{\text{эфф}}$ совпадает с составом 3 и равна 492 кДж/моль. Для состава 2, обогащенного Si, при $T_0 = 290 \div 550$ K $E_{\text{эфф}} = 233$ кДж/моль. Двухкратное снижение $E_{\text{эфф}}$ свидетельствует о значительном влиянии на кинетику горения процессов, происходящих в жидкой фазе. С ростом доли расплава химическое взаимодействие Mo с Si и B протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

На рис. 11 представлены фотографии микроструктуры образца состава 2 с закаленным фронтом горения, снятые в характерных областях: исходная шихта (а), фронт горения (б), зона горения (в, г), зона догорания (д) и конечный продукт (е). Стрелками указаны фазы, рассчитанные по результатам локального ЭДС анализа. Исходная смесь (рис. 11а) представлена темно-серой матрицей, содержащей высокодисперсные частицы бора, в которой равномерно распределены светлые частицы Mo различной дисперсности и серые Si осколочной формы. Слева от видимой линии фронта горения (рис. 11б) расположена зона прогрева, которая также представлена частицами исходных реагентов, а справа от этой линии видны первичные продукты химического взаимодействия. Первичные продукты состоят из дисперсных зерен MoSi_2 и крупных, еще не прореагировавших частиц Mo, на поверхности которых первоначально образуется промежуточный слой, близкий по составу к Mo_3Si (рис. 11в,г), на поверхности которого при дальнейшем насыщении кремнием происходит формирование зерен MoSi_2 . На рисунке 11 д показана следующая стадия – формирование зерен боридной фазы MoB протекающее в небольшом временном отрывом. MoB кристаллизуется из расплава в областях обогащенных кремнием. Конечный продукт горения двухфазный и состоит из ограненных и игольчатых светлых зерен бориды MoB размером 1–5 мкм и светло-серой матрицы из дисилицида молибдена (рис. 11е).

Таким образом, результаты экспериментальных исследований заклени-

ного фронта горения подтвердили вышепредложенный механизм структурно-фазовых превращений, когда реализуется сценарий 2 при котором образование MoB происходит из расплава.

В таблице 4 приведен фазовый состав продуктов синтеза, полученных в лабораторном СВС-реакторе при различных T_0 для состава 3. С повышением T_0 возрастает содержание T_2 -фазы Mo_5SiB_2 , снижается доля промежуточных фаз MoB, Mo_2B , Mo_5Si_3 и непрореагировавшего Mo. Это позволяет предположить, что T_2 -фаза формируется на стадии вторичного структурообразования (в зоне догорания) путем взаимодействия первичных боридов и силицидов молибдена, образовавшихся в зоне горения. С ростом T_0 также увеличивается глубина химического реагирования.

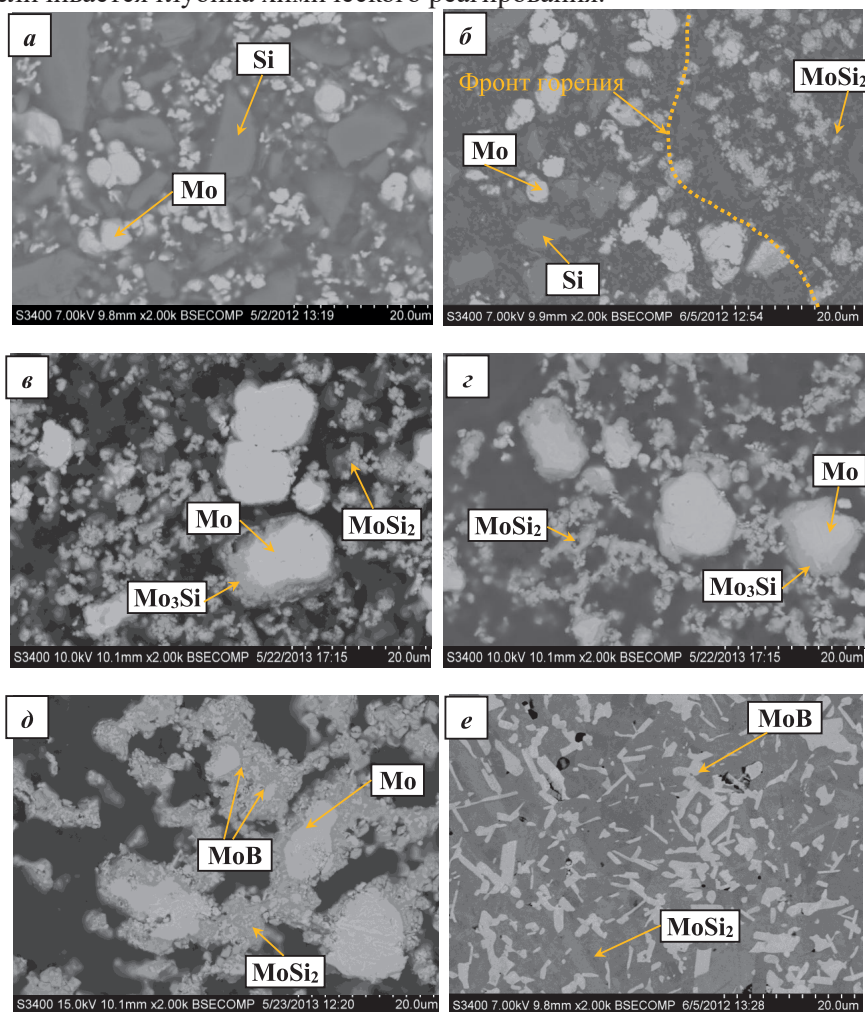


Рис. 11. Микроструктуры ОФГ образца состава 2, снятые в характерных зонах: а – исходная шихта; б – фронт горения; в, г – зона горения; д – зона догорания; е – конечный продукт. Участки б и в находятся на расстоянии ~130 мкм друг от друга

Таблица 4. Фазовый состав образцов состава 3, полученных в лабораторном СВС- реакторе при различной T_0 .

T_0 , К	Фаза	Символ Пирсона	Массовая доля, %	Период решетки, нм	
				а	с
539 757	Mo_5SiB_2 (T_2)	$tI32/1$	26 56	0,6016 0,6023	1,1052 1,1062
539 757	MoB	$tI16/2$	29 18	0,3105 0,3106	1,6942 1,6953
539 757	Mo_2B	$tI12/2$	4 2	0,5540 0,5541	0,4728 0,4736
539 757	Mo_3Si_3	$tI32/12$	25 15	0,9625 0,9634	0,4906 0,4910
539 757	Mo	$cI2/1$	16 9	0,3143 0,3144	– –

Микроструктура компактной керамики, синтезированной в условиях силового СВС- компактирования, приведена на рис. 12. Здесь же приведены данные рентгено-фазового анализа. В отличие от продукта, полученного в лабораторном СВС- реакторе, компактный образец состава 3, имеет большую глубину превращения (96 % Mo_5SiB_2). Во-первых, это связано с применением «химической печки» (смесь порошков Ti, C и B), используемой для повышения T_0 при СВС- компактировании [12], а во-вторых – с большей массой реакционной смеси, что снижает тепловые потери и увеличивает время тепловой реакции продукта. В тоже время имеются промежуточные фазы Mo_3Si и непрореагировавший Mo с уменьшенным периодом решетки $a = 0,3138$ нм относительно табличного значения ($a = 0,3147$ нм), что связано с частичным растворением Si, обладающего меньшим атомным радиусом и образующего твердый раствор замещения с Mo [53]. Основной структурной составляющей керамики состава 3 являются зерна T_2 -фазы со средним размером 10–20 мкм. Отдельных зерен Mo и Mo_3Si обнаружить не удалось даже при больших увеличениях. В структуре наблюдаются мелкие поры размером 1–2 мкм. Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила высокую структурную однородность продуктов синтеза. Высокодисперсную структуру имеет двухфазная композиция состава 2, обогащенного кремнием, состоящая из конгломератов мелких зерен MoSi_2 и MoB.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о механизмах горения исследуемых реакционных смесей в системе Mo-Si-B и структурообразования продуктов. Для смесей богатых Si движущей силой СВС-реакции являются плавление Si, растекание полученного расплава по поверхности твердых частиц Mo и B. При этом бор растворяется в расплаве, а на поверхности частиц Mo образуется пленка промежуточного силицида Mo_3Si . Последующая диффузия Si в Mo приводит к появлению зерен MoSi_2 , при этом зерна MoB формируются в результате диффузии Mo в расплав.

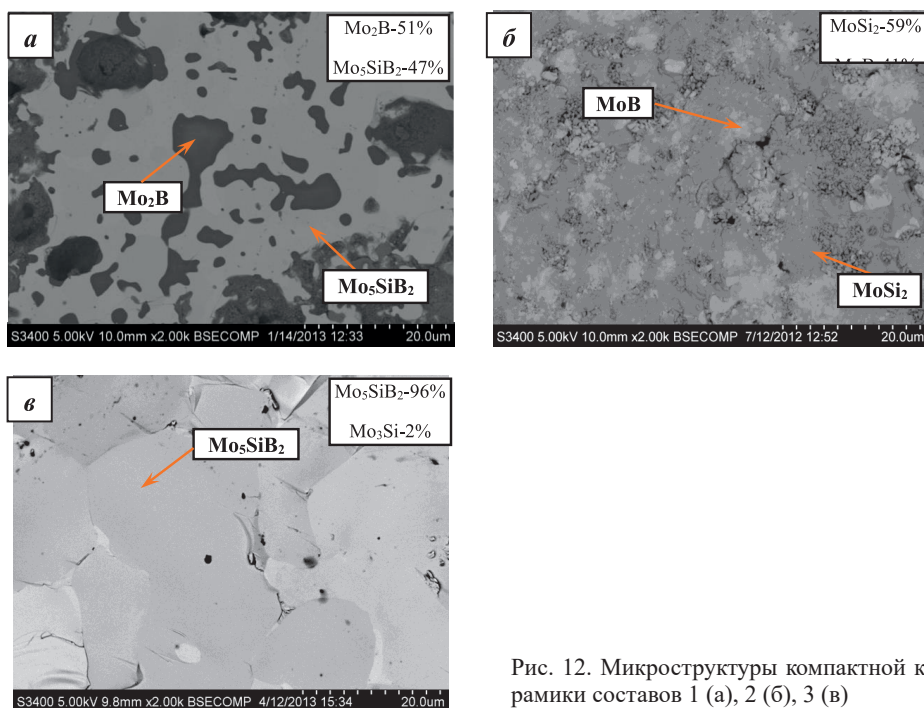


Рис. 12. Микроструктуры компактной керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в)

В составах с высоким содержанием В и низкой долей Si образование MoV может протекать посредством газофазного массопереноса субоксида MoO_3 к частицам бора. Результаты исследований стадийности химических превращений в волне горения свидетельствуют о возможности параллельного и последовательного протекания реакций образования силицида и борида молибдена, чем обусловлен переход горения из режима слияния в режим отрыва и наоборот. В режиме отрыва реакция образования MoSi_2 является ведущей, а формирование MoV происходит с небольшим отрывом.

3. Керамические материалы в системе Zr-Si-Al-B

Диборид циркония ZrB_2 и композиционная керамика на его основе относятся к классу материалов активно эксплуатируемых в условиях сверхвысоких температур (1800-2000 °C и выше) в агрессивных средах. Для повышения прочности такой керамики ее легируют силицидами MoSi_2 , ZrSi_2 и TaSi_2 , которые способствуют уплотнению и модифицируют зерненную структуру [62,63]. С технологической точки зрения добавки силицидов снижают температуру и время выдержки под давлением при горячем прессовании [64] или искровом плазменном спекании [65].

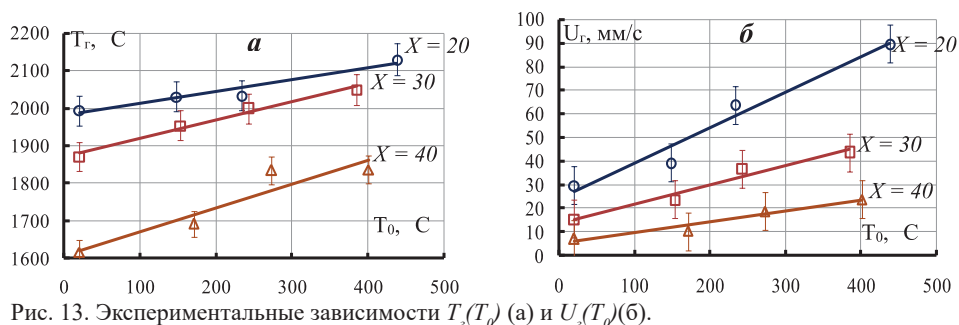
Основным механизмом защиты такой керамики от высокотемпературного окисления является формирование на ее поверхности барьерных слоев из SiO_2 - ZrO_2 - B_2O_3 , замедляющих диффузию кислорода вглубь материала [66]. Наличие бора в составе керамики способствует образованию оксида

B_2O_3 , который эффективно залечивает трещины, образующиеся в боросиликатной окалине из-за различия коэффициентов термического расширения при высокотемпературном окислении. Тем не менее, B_2O_3 обладает низкими упругостью пара в интервале температур 1100-1300 °C [67] и при взаимодействии с кислородом способен окисляться до летучего B_2O_2 [68]. В свою очередь, боросиликатная окалина SiO_2 - ZrO_2 - B_2O_3 способна минимизировать образование летучего B_2O_2 . Дополнительное легирование алюминием увеличивает стойкость к высокотемпературному окислению и коррозионному воздействию за счет дополнительного формирования Al_2O_3 в составе оксидной пленки [69].

Для получения боридно-силицидной керамики в системе Zr-Si-(Al)-B перспективен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Однако сведения о процессе горения в указанной системе в литературе практически отсутствуют и ограничиваются данными по двухкомпонентным системам [70]. В настоящем подразделе представлены результаты ранее проведенных комплексных исследований [24] по изучению кинетики и механизмов горения, фазо- и структурообразования при синтезе боридно-силицидной керамики на основе ZrB_2 .

В качестве исходных компонентов реакционных смесей использовались порошки Zr марки ПЦрК-1 ($d_{cp} \sim 10-15$ мкм), Al марки АСД-1 ($d_{cp} \sim 50$ мкм), бора черного аморфного марки Б-99А ($d_{cp} \sim 0,1$ мкм). Порошок Si получали размолотом монокристаллов КЭФ-4.5 и последующим рассевом через сито с размером ячеек 63 мкм. Состав реакционной смеси был рассчитан на образование ZrB_2 и $ZrSi_2$ в соотношении 1:1. Из-за высокой температуры (> 2530 °C) и скорости (> 50 мм/с) горения смесей, а также для предотвращения испарения Al (2519 °C), исходная реакционная смесь разбавлялась инертным компонентом, в качестве которого использовался предварительно синтезированный порошок конечного продукта. Для его получения процесс СВС осуществляли в 4-х компонентной реакционной смеси с образованием пористого спека, который затем размалывали. Концентрация инертного разбавителя (X) варьировалась в пределах 20-40 %. Легирование реакционной смеси Al осуществлялось из расчета 5,6 % и ограничивалось областью применения в качестве прекурсоров для напыления жаростойких покрытий. Превышение указанной концентрации Al при распылении в азотсодержащей среде приводит к формированию в покрытии гексагонального AlN, который интенсивно окисляется на воздухе при температурах выше 700 °C с образованием N_2 и летучих окислов NO , N_2O , N_2O_3 , NO_2 [71].

Кинетика процесса горения была изучена с использованием лабораторного СВС-реактора по методикам [12,13] аналогично предыдущим исследуемым системам. На Рис. 13 представлены экспериментальные зависимости $T_c(T_0)$ и $U_c(T_0)$ для смесей разбавленных конечным продуктом $X = 20-40$ %.


 Рис. 13. Экспериментальные зависимости $T_z(T_0)$ (а) и $U_z(T_0)$ (б).

Экспериментальное значение T_z смеси без разбавления при комнатной T_0 составило 2530 °С, что превышает диапазон измерения W-Re термопары. Напротив, значение T_z , измеренное радиационным пирометром, оказалось несколько заниженным (2121 °С), что связано с потерями излучения при прохождении через кварцевое стекло реакционной камеры. Экспериментальные зависимости $T_z(T_0)$ и $U_z(T_0)$ имеют линейный характер и исследуемом диапазоне T_0 . При этом наиболее чувствительной характеристикой к изменению начальной температуры СВС- процесса является U_z [13], значения которой увеличиваются в 3 раза с ростом T_0 . Эта зависимость наиболее ярко выражена для состава с минимальным разбавлением $X = 20$ %. Линейный ход кривых типичен для СВС- процессов, при которых не происходит полного расплавления продуктов горения.

По аналогии с предыдущими системами была определена $E_{эфф}$ процесса горения по зависимости скорости от температуры горения $\ln(U_z/T_z)$ от $1/T_z$ (рис. 14).

Исходя из линейного приближения, $E_{эфф} = 225$ кДж/моль, следовательно, значительное влияние на кинетику горения оказывают процессы, происходящие в жидкой фазе. Вероятно, взаимодействие Zr с B и Si протекает через эвтектический расплав Zr-Si ($T_{пл} = 1370$ °С) и первичная кристаллизация зерен ZrB_2 идет из пересыщенного расплава. При наличии эвтектики Al-Si ($T_{пл} = 577$ °С) Al увеличивает объемную долю расплава.

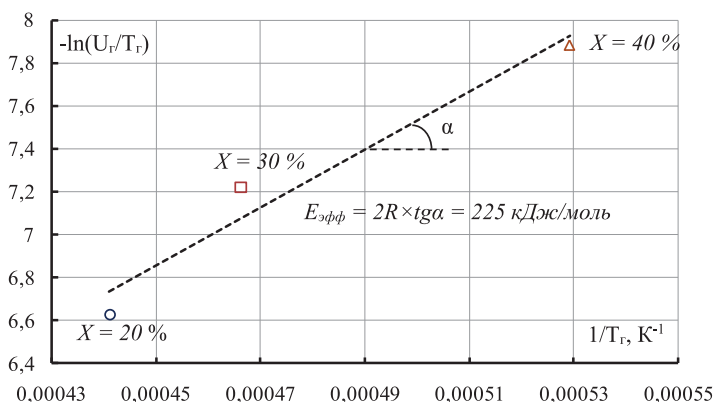


Рис. 14. Зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей при

$X = 20, 30$ и 40%

На рис. 15 представлены температурные профили волны горения для смеси с минимальным разбавлением $X = 20 \%$.

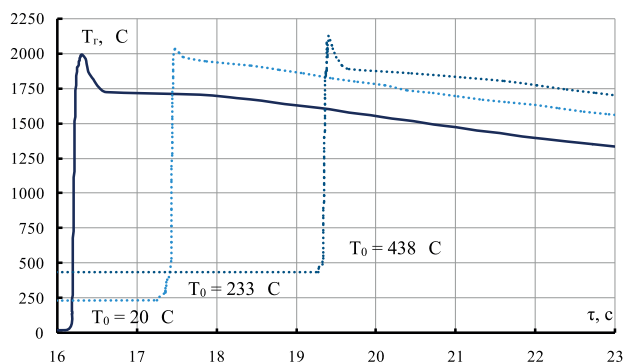


Рис. 15. Температурные профили волны горения для смеси с $X = 20 \%$ при различной T_0

Термограммы процесса горения при различной T_0 имеют схожий характер, наблюдается только один температурный максимум, что косвенно свидетельствует о протекании процесса горения в режиме слияния, когда химическое взаимодействие Zr с B и Si идет параллельно. Однако, нельзя исключать ситуацию, когда один температурный максимум, например, от реакции образования ZrB_2 , перекрывает пик от второй реакции, в нашем случае образования $ZrSi_2$. Такая ситуация наиболее вероятна в случае, когда пространственно-временной интервал между этими реакциями предельно мал.

Ответить на вопрос о стадийности протекания химических реакций в волне горения позволили исследования динамики фазовых превращений методом динамической дифрактографии (ДД). В силу методических ограничений эксперименты проводились для смеси без разбавления конечным продуктом ($X = 0$) и при $T_0 = T_{комн.}$. На рис. 16 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, снятых при сгорании образца в реальном масштабе времени.

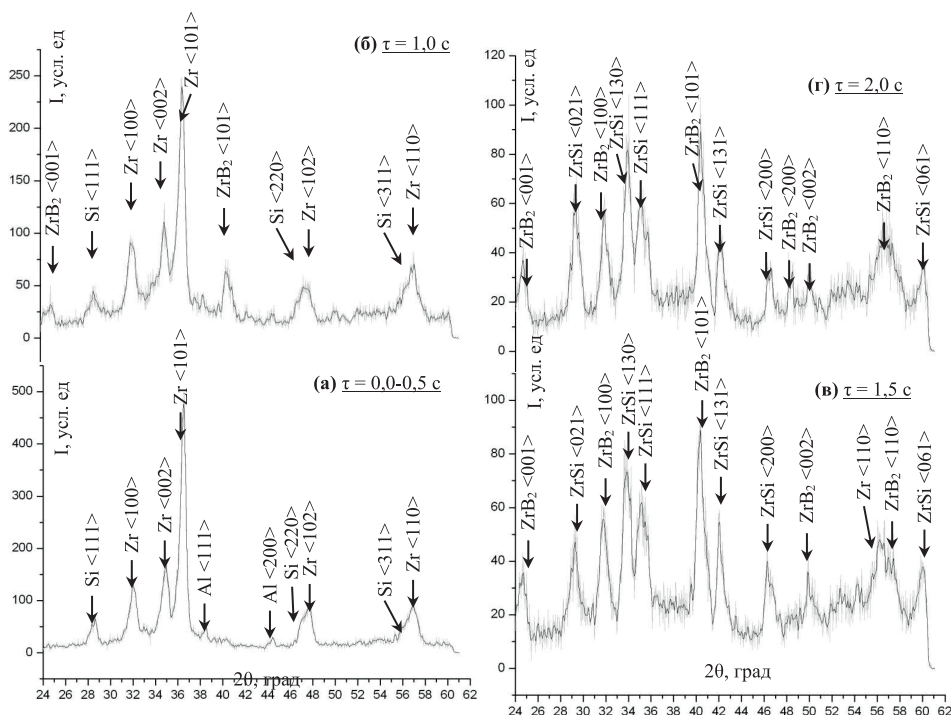


Рис. 16. Выборочная последовательность дифрактограмм, полученных методом ДД в процессе горения смеси без разбавления конечным продуктом $X = 0$.

Дифрактограмма в интервале $\tau = 0,0-0,5$ с включает только линии исходных реагентов (Рис. 16а). После прохождения фронта горения при $\tau = 1,0$ с (рис. 16б) в результате плавления исчезают пики Al, а интенсивность линий Zr и Si снижается практически в 2 раза. Вместе с тем появляются линии ZrB_2 в направлениях (001) и (101), что свидетельствует о начале реакции образования ZrB_2 из расплава Zr-Si-Al, хотя доля этого расплава еще мала. Как показано выше при исследовании процесса горения в системе Mo-Si-B, время растворения частицы B в расплаве Si или Al-Si предельно мало и составляет 10^{-6} с. Твердофазное взаимодействие Zr с B при таком низком значении $E_{эфф}$ (225 кДж/моль) мало вероятно. Линии интерметаллида ZrSi на дифрактограмме появляются спустя еще 0,5 с (рис. 16в). Отсутствие двух максимумов тепловыделения на термограммах (Рис. 15) связано с малой разницей в значениях адиабатической T_c смесей Zr + 2B (2300 °C) и Zr + Si (2110 °C), а также с малым временным разрывом между ними. При $\tau = 2$ с на дифрактограмме отмечены линии двух фаз ZrB_2 и ZrSi (рис. 16г). Последняя, в процессе охлаждения образца насыщается Si с образованием $ZrSi_2$. Самостоятельной фазы, содержащей Al, в продуктах горения методом ДД не зарегистрировано, т.к. при $T_c = 2530$ °C (при $X = 0$) он частично испаряется и растворяется в ZrSi [72].

Изучение динамики структурных превращений при горении реакционных смесей проводилось методом закалки фронта горения на примере сме-

си с наибольшей степенью разбавления ($X = 40\%$), т.к. закалить фронт для составов с $X = 20$ и 30% не удалось даже при минимальном угле (3°) при вершине медного клина. Это связано с высокой экзотермичностью исследуемых смесей.

Микроструктура и фазовый состав инертного разбавителя – порошка конечного продукта, представлены на рис. 17.

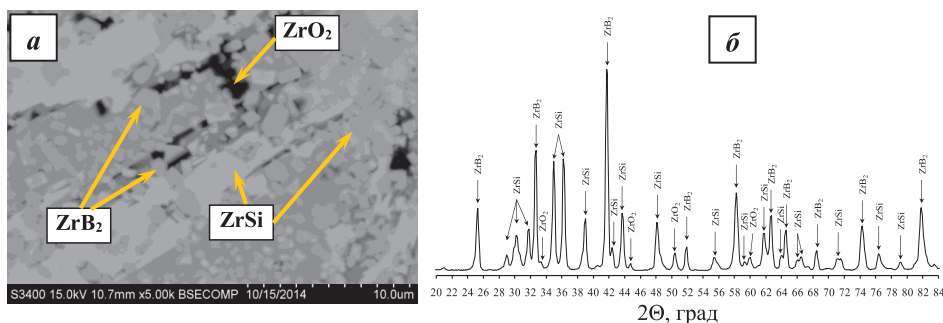


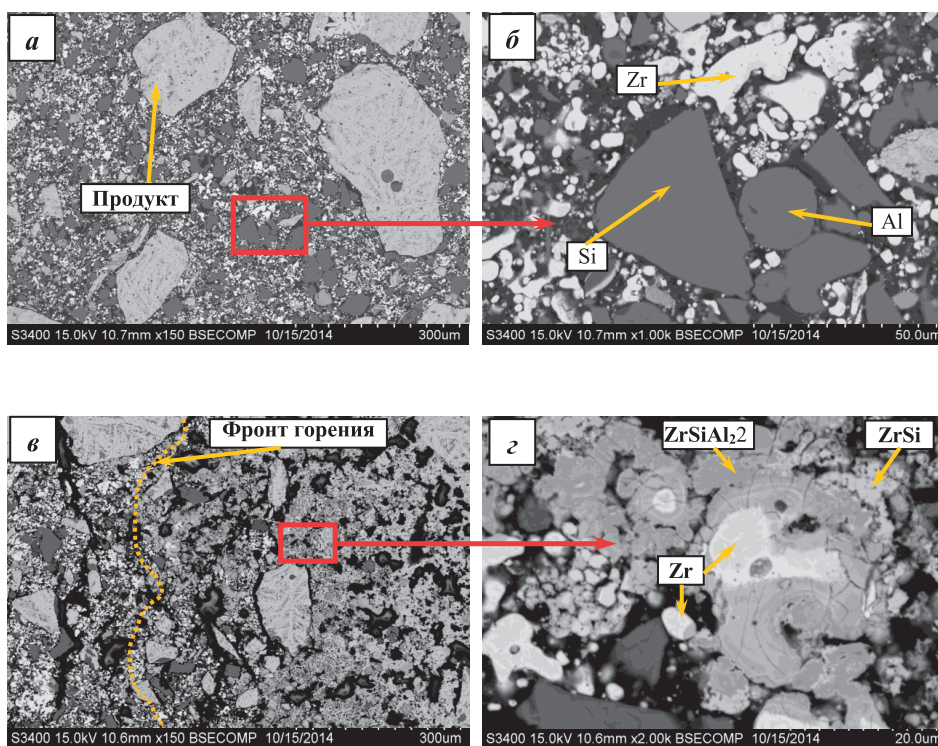
Рис. 17. Микроструктура (а) и фазовый состав (б) инертного разбавителя – порошка конечного продукта.

Его структура состоит из ограненных зерен ZrB_2 , распределенных в керамической матрице $ZrSi$, которая представлена двумя различными областями, отличающимися между собой по содержанию Al. В темно-серой области по результатам ЭДС концентрация Al составляет порядка 5,4 %, а в светло-серой области его содержание гораздо ниже и не превышает 1 %. Следует отметить, что зерна ZrB_2 в основном располагаются в местах, обогащенных Al, что косвенно подтверждает предположение об их кристаллизации из эвтектического расплава $Zr-Si-Al$ по мере растворения в нем Zr. В продукте также присутствует небольшое количество ZrO_2 , который содержится в исходном порошке Zr и дополнительно образуется в волне горения при взаимодействии с примесным кислородом [73].

На рис. 18 представлены микроструктуры ОФГ образца, снятые на различных участках закаленного фронта горения. Исходная реакционная смесь (Рис. 18 а,б) состоит из светлых частиц Zr, темно-серых частиц Si осколочной формы и округлых частиц Al. Высокодисперсные частицы бора находятся в темно-серой матрице. Во фронте горения (рис. 18в,г) видны частицы Zr, растворяющиеся в расплаве Al-Si и Si, в результате чего на ОФГ отмечены затвердевшие области, близкие по составу к алумосилициду циркония $ZrSiAl_2$, а также к эквиатомному силициду $ZrSi$. Непосредственно во фронте горения зерна ZrB_2 (при данном увеличении) не видны, что связано с их чрезвычайно малыми размерами. Однако за фронтом горения (в зоне догорания) зерна ZrB_2 идентифицированы (рис. 18е). На рисунке 18ж показана микроструктура конечного продукта, которая включает ограненные зерна ZrB_2 различной дисперсности, светло-серые области, соответствующие силициду $ZrSi$ и темно-серые области $ZrSiAl_2$, обогащенные Al. Следует отметить, что при переходе от зоны догорания к конечному продукту происходит укрупнение фаз.

Таким образом, сопоставление полученных результатов исследований позволяет сделать вывод о механизмах горения и формирования кристаллической структуры продуктов в исследуемой системе Zr-Si-Al-B. Увеличение начальной температуры в диапазоне 20-430 °С приводит к прямо пропорциональному росту температуры и скорости горения, что свидетельствует о неизменной стадийности протекания реакций образования борида и силицида циркония. Значение эффективной энергии активации процесса горения невелико и составляет 225 кДж/моль, что предполагает определяющее влияние на реакционную кинетику процессов, протекающих в жидкой фазе. Взаимодействие Zr с B и Si протекает через образующийся в зоне горения расплав на основе Si или эвтектического состава Al-Si. Исследования стадийности химических превращений при фазо- и структурообразования продуктов СВС показали, что первичные зерна ZrB_2 кристаллизуются из расплава в зоне горения, а фаза силицида $ZrSi$ образуется с небольшим временным отрывом не превышающим 0,5 с.

Для получения компактной керамики на основе борида и силицида циркония использована технология силового СВС-компактирования [12]. Фазовый состав компактных продуктов синтеза включает в себя ZrB_2 в примерном количестве около 50 % и порядка 35 % $ZrSi$. Оставшиеся 15 % составляют интерметаллид $ZrSi_2$ и тройное соединение $ZrSiAl_2$.



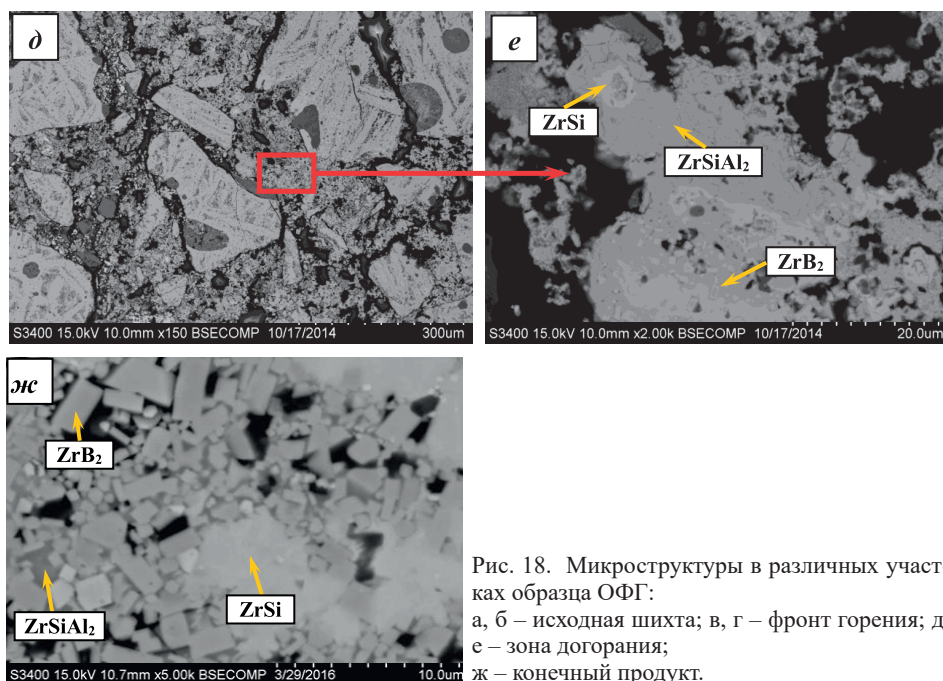


Рис. 18. Микроструктуры в различных участках образца ОФГ:
а, б – исходная шихта; в, г – фронт горения; д, е – зона догорания;
ж – конечный продукт.

Наличие высокотемпературного ZrSi_2 , связано с большей глубиной превращения. При медленном охлаждении происходит насыщение моносилсицида ZrSi кремнием из обедненного цирконием расплава. Результаты исследований фазового состава хорошо согласуются со структурными исследованиями компактной керамики. Микроструктура излома представлена на рис. 19 и состоит из ограненных зерен ZrB_2 со средним размером 2-3 мкм, распределенных в матрице из моносилсицида ZrSi , содержащей также дисилицид ZrSi_2 и тройное соединение ZrSiAl_2 .

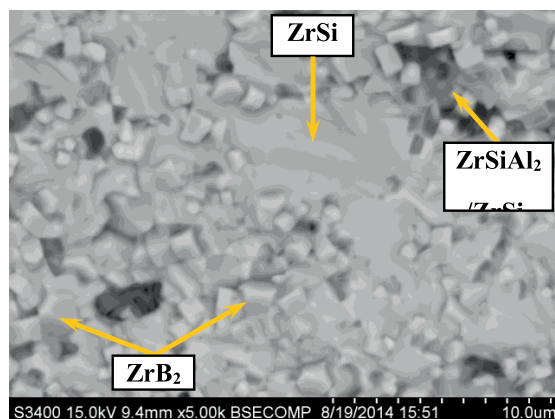


Рис. 19. Микроструктура излома компактной керамики на основе диборида и силицида циркония.

Подводя итоги, можно сделать заключение о том, что формирование фазового, химического состава, кристаллической структуры и микроструктуры продуктов горения являются сложными взаимосвязанными процессами. Исследование механизмов структурообразования для каждой конкретной системы требует привлечения комплекса экспериментальных методик, так как сопоставление результатов, полученных различными методами, позволяет воссоздать адекватную картину формирования структуры продуктов и материалов в процессах СВС.

Технологии силового СВС-компактирования успешно применена для получения компактной керамики на основе боридов и силицидов хрома, молибдена и циркония в исследуемых системах. Синтезированная керамика перспективна для высокотемпературных применений, как в качестве конструкционного материала, так и в качестве прекурсора для осаждения покрытий ионно-плазменными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown, W.E. Lee. UHTC composites for hypersonic applications. American Ceramic Society Bulletin. 2012. Vol. 91. P. 22–29.
2. J. Cotton. Ultra-High-Temperature Ceramic. Advanced materials and processes, 2010, pp. 26–28.
3. J.F. Justin, A. Jankowiak. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. AerospaceLab, 3 (2011) 1–11.
4. E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. The Electrochemical Society Interface, 2007, pp. 30–36.
5. Sciti D, Guicciardi S, Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB_2 – $MoSi_2$ ceramic composite. J Am Ceram Soc 2006; 7: 2320–2322.
6. Guo SQ, Kagawa Yutaka, Nishimura Toshiyuki, Tanaka Hidehiko. Pressureless sintering and physical properties of ZrB_2 -based composites with $ZrSi_2$ additive. Scripta Mater 2008; 58: 579–582.
7. P.R. Taleghani, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, G.H. Borhani, R. Vafaei. Improvement of $MoSi_2$ oxidation resistance via boron addition: Fabrication of $MoB/MoSi_2$ composite by mechanical alloying and subsequent reactive sintering. Powder Technology 254 (2014) 241–247.
8. W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan, P.L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Vander Biest, Synthesis and microstructural features of ZrB_2 - SiC -based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, Scr. Mater. 57 (2007) 317–320.
9. Tripp W.C., Graham H.C. Thermogravimetric Study of the Oxidation of ZrB_2 in the Temperature Range of 800° to 1500 °C // J. Electrochem. Soc. 118, 7 (1971) 1195–1199.
10. Y.-L. Zhang, H.-J. Li, Z.-X. Hu, J.-C. Ren, K.-Z. Li, Microstructure and oxidation resistance of $Si-Mo-B$ coating for C/SiC coated carbon/carbon composites, Corrosion Science 72 (2013) 150–155.
11. P. Ritt, R. Sakidja, J.H. Perepezko, $Mo-Si-B$ based coating for oxidation protection of $SiC-C$ composites, Surf. Coat. Technol. 206. 19–20 (2012) 4166–4172.
12. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.

13. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. *Combustion for Material Synthesis*. – Taylor & Francis Group, 2015, – 424 p.
14. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I., Levina V.V. TiC-Ni-based composite materials dispersion-strengthened by nanoparticles for electrospray deposition. *Russian journal of non-ferrous metals*, 49, 5 (2008) 397-403.
15. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С., Тодорович М., Матюха В.А. Особенности влияния добавок нанодисперсных тугоплавких частиц на состав, структуру и физико-механические свойства твердого СВС-сплава СТИМ-40НА (система TiC-NiAl), Цветные металлы, 2005, № 1, с. 59-64.
16. Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, E.I. Zamulaeva, A.V. Novikov, A. Yu. Potanin. Composite SHS Materials Based on Titanium Carbide and Nikelide Doped with a Refractory Component. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 55, 1 (2014) 83–91.
17. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Senatulin B.R., Moore J.J. Studying the effect of various nature zirconia nanocrystalline powder additions on composition and physical-chemical properties of SHIM-3B hard alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, Vol. 96, No. 2, p. 201-208.
18. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.S. Rogachev, N.A. Kochetov, D.V. Shtanskiy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 53, 1 (2012) 77–84.
19. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, V.V. Kurbatkina, et. al. Advances in ceramic - synthesis and characterization, processing and specific applications. C. Sikalidis (Eds), InTech Open Access Publisher, (2011) 3-48.
20. Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, E.I. Zamulaeva, A.Yu. Potanin, A.Yu. Vlasova, A.V. Novikov, N.A. Kochetov. *Galvanotechnik*, 2 (2015) 371-376.
21. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, D.Yu. Kovalev. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. *Ceramics International* 40 (2014) 16299–16308.
22. Левашов Е.А., Рахбари Р.Г., Сенатулин Б.Р., Иванов А.Н. Особенности горения смесей Ti-Si-B и формирование состава, структуры, свойств композиционных мишеней на основе TiB₂ и Ti₃Si₃ // Цветные металлы. –2000. – № 2. – С. 77 – 84.
23. Левашов Е.А., Сенатулин Б.Р., Leyland A., Matthews A. Получение композиционных мишеней в системе Ti–B–Si–Al // Известия ВУЗов. Цветная Металлургия. – 2006. – № 1. – С.66 – 72.
24. Yu.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, A. Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Y. Kovalev. *Ceramics International*, 42 (2016) 16758–16765.
25. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova. *Ceramics International* 40, (2014) 6541–6552.
26. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, T.A. Sviridova, N.A. Kochetov. Synthesis of high-temperature Mo₂SiB₂-based ceramics in the combustion mode. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 55, 6 (2014) 632–638.
27. Potanin A.Yu. Loginov P.A. Levashov E.A. Pogozhev Yu.S. Patsera E.I. Kochetov N.A. Effect of mechanical activation on Ti₃AlC₂ max-phase formation under self-propagating high-temperature synthesis. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 17, 3 (2015) 233-242.
28. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, D.V. Shtansky, M.I. Petrzhik. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 50, 2 (2009) 151-160.
29. Kudryashov A.E., Potanin A.Yu., Lebedev D.N., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of Cr-Al-Si-B coatings produced by pulsed electrospray deposition on a nickel alloy // *Surface and Coatings Technology Volume* 285, (2016) 278-288.
30. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, J.Ph. Bauer, E.A. Levashov, D.V. Shtansky, Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings with oxidation resistance up to 1200 °C. *Glass Phys. Chem.* 37 (2011) 411–417.

31. F.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzhik, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov, D.V. Shtanskii, Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride. *The Physics of Metals and Metallography* 104 (2007) 167–174.
32. In-Wook Park, Dong Shik Kang, John J. Moore, Sik Chol Kwon, Jong Joo Rha, Kwang Ho Kim, Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings by a hybrid coating system. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5223–5227.
33. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ. 1999, – 176 с.
34. Bing Wang, De Yu Wang, Zhenxiang Cheng, Xiaolin Wang, Yuan Xu Wang. Phase Stability and Elastic Properties of Chromium Borides with Various Stoichiometries. *ChemPhysChem*. 14 (2013) 1245–1255.
35. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс. 2007.
36. E.I. Patsera, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, L.M. Umarov. SHS in Mechanically Activated Cr–B and Ti–Cr–B Blends: Role of Gas-Transport Reactions. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 21 (2012) 110–116.
37. S.P. Gupta. Formation of intermetallic compounds in the Cr–Al–Si ternary system // *Materials Characterization* 52 (2004) 355–370.
38. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, A.G. Merzhanov, Structural Transitions during Gasless Combustion of Titanium-Boron Mixtures, *Dokl. Phys. Chem.* 297 (1987) 1240–1243.
39. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. Справочник в 3-х томах. М.:Машиностроение, 1996, Т.1, 992 С.
40. V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, E.I. Patsera, N.A. Kochetov, A.S. Rogachev. Combustion and Structure Formation in the Mechanoactivated Cr–B. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 17 (2008) 189–194.
41. V.I. Ponomarev, I.O. Khomenko, A.G. Merzhanov, A Laboratory methods of time resolved x-ray diffraction. *Crystallography* 1 (1995) 14–17.
42. Hai-Lin Chen, F. Weitzer, J.C. Schuster, Y. Dua, Honghui Xu. The isothermal section of the Al–Cr–Si system at 800 °C and the crystal structure of τ_2 ($\text{Cr}_3\text{Al}_9\text{Si}$). *Journal of Alloys and Compounds* 436 (2007) 313–318.
43. Серебрякова Т.И., Паули И.В. О взаимодействии диборида хрома с дисилицидом хрома при высоких температурах // *Порошковая металлургия*. Киев, 5 (1994) 62–66.
44. W.O. Soboyejo, T.S. Srivatsan. *Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimisation, and Applications*. CRC Press. U.S.A. 2006.
45. Bartlett R.W., Mccamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. Vol. 48, № 11. P. 551.
46. Y.Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiroopoulos. On the oxidation behaviour of MoSi_2 . *Intermetallics* 9 (2001) 125–136.
47. M.K. Meyer, M.J. Kramer, M. Akinca. Compressive creep behavior of Mo_5Si_3 with the addition of boron. *Intermetallics* 4 (1996) 273–281.
48. M. Akinca, M.K. Meyer, M.J. Kramer, A.J. Thom, J.J. Huebsch B. Cook. Boron-doped molybdenum silicides for structural applications. *Intermetallics* A261 (1999) 16–23.
49. Schneibel J.H., Kramer M.J., Ünal Ö., Wright R.N. Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition Mo–12Si–8.5B (at.%). *Intermetallics*. 9, 1 (2001) 25–31.

50. Sakidja R., Perepezko J. H., Kim S., Sekido N. Phase stability and structural defects in high-temperature Mo-Si-B alloys. *Acta Mater.* 56, (2008) P. 5223-5244.
51. Krüger M., Franz S., Saage H. et al. Mechanically Alloyed Mo-Si-B alloys with a continuous α -Mo matrix and improved mechanical properties. *Intermetallics*. 16, 7 (2008) 933-941.
52. Sekido N., Sakidja R., Perepezko J.H. Annealing response of point defects in off-stoichiometric Mo_5SiB_2 phase. *Intermetallics*. 15, 9 (2007) 1268-1276.
53. Abbasi A.R., Shamanian M. Synthesis of Mo_5SiB_2 based nanocomposites by mechanical alloying and subsequent heat treatment. *Mater. Sci. Eng.* 528, 9 (2011) 3295-3301.
54. Yoshimi K., Nakatani S., Suda T., Hanada S., Habazaki H. Oxidation behavior of Mo_5SiB_2 -based alloy at elevated temperatures *Intermetallics*. 10, 5 (2002) 407-414.
55. Еремина Е.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Рогачев А.С., Кочетов Н.А. Получение композиционного материала МоВ методом силового СВС- компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси Мо-10%В. *Химия в интересах устойчивого развития*. 13, 2 (2005) 197-204.
56. Бабкин С. Б., Блошенко В. Н., Боровинская И. П. Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 3. С. 74.
57. Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Galstyan G.S. *Thin Solid Films*. 516, 15 (2008) 4876.
58. Baras F., Kondepudi D.K., Bernard F. J. *Alloys Compd.* 505, 1 (2010) 43.
59. Arnas B., Male G., Salanoubat D. et al. *J. Less-Common Metals*. 1981. 82, 11-12 (1981) 245.
60. Stratiichuk D. A. *Repts Nat. Acad. Sci. Ukraine*. 2011. № 3. P. 94.
61. K. Nakajima, N.Usami, *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, Springer, Japan, 2009.
62. Sciti D, Guicciardi S, Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB_2 - MoSi_2 ceramic composite. *J Am Ceram Soc* 2006; 7: 2320-2322.
63. Guo SQ, Kagawa Yutaka, Nishimura Toshiyuki, Tanaka Hidehiko. Pressureless sintering and physical properties of ZrB_2 -based composites with ZrSi_2 additive. *Scripta Mater* 2008; 58: 579-582.
64. Monteverde F, Bellosi A. Development and characterization of metal-diboride based composites toughened with ultra-fine SiC particulates. *Solid State Sci* 2005; 7: 622-630.
65. Wang HL, Wang CA, Yao XF, Fang DN. Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc* 2007, Vol. 90 issue 7, 1992-1997.
66. T. Feng, H.J. Li, X.H. Shi, X. Yang, Y.X. Li, X.Y. Yao, Sealing role of B_2O_3 in MoSi_2 - CrSi_2 -Si/B-modified coating for C/C composites, *Corros. Sci.* 60 (2012) 4-9.
67. L. Silvestroni, G. Meriggi, D. Sciti. Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 83. P. 281-291.
68. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides // *J. of the American Ceramic Society*. - 1965. - Vol. 48. - Iss. 11. - P. 551-558.
69. D.V. Shtansky, A.N. Sheveiko, M.I. Petrzhek, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 208- 212.
70. N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir. *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 238-248.
71. Ю.А. Бирюков, А.Н. Табаченко, С.В. Пономарев, А.А. Глазунов, С.Б. Сунцов, Л.Н. Богданов, А.Ю. Обьедков, А.Ю. Бирюков. Исследования по созданию керамических композитных структур из изготовленных пневмоциркуляционным

методом порошковых компонентов // Известия ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55, № 9/3. С. 19-23.

72. J.K. Jain, S.P. Gupta. Intermetallic compound formation in the Zr–Al–Si ternary system. *Materials Characterization* 49 (2003) 139– 148.

73. E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V.Kurbatkina, D.Yu. Kovalev. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceramics International*. Vol. 41, Iss. 7, 2015, 8885–8893.

Коллективная монография

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ

Подписано в печать 24.12.2018. Формат 70х100 1/16.
Гарнитура Times. Печ. л. 49,73.
Тираж 300 экз. Заказ № 4473

Издатель – Российская академия наук

Оригинал-макет подготовлен
ООО «Красногорский полиграфический комбинат»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в типографии ООО «Красногорский полиграфический комбинат»
115093, г. Москва, Партийный переулок д. 1, корп. 58, стр. 1

Издается по решению Научно-издательского совета Российской академии наук
(НИСО РАН) и распространяется бесплатно