

На правах рукописи



АСТАШОВ АЛЕКСЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТЕПЛОВЫХ
И МАССОВЫХ ПОТОКОВ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ
С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ
В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ**

01.04.08 — Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание
учёной степени кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель: **Цветков Юрий Владимирович**
доктор технических наук, профессор, академик РАН

Официальные оппоненты: **Лыков Алексей Михайлович**
доктор технических наук, заведующий кафедрой высшей математики и физики,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Государственный университет по землеустройству.

Берестенко Виктор Иванович
кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Защита состоится 22 декабря 2016 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат диссертации разослан « » 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.060.03,
кандидат технических наук



Т. Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Синтез в высокотемпературных потоках термической плазмы является эффективным средством получения наночастиц элементов, их неорганических соединений и композиций.

В настоящее время для проведения плазменных процессов получения нанопорошков широко используются плазменные реакторы с ограниченным струйным течением, в которых плазменная струя, генерируемая в электроразрядном генераторе термической плазмы (электродуговом, высокочастотном, сверхвысокочастотном), истекает в объем реактора, который ограничен охлаждаемой цилиндрической поверхностью при соотношении диаметров сопла плазмотрона и реактора порядка 10. Образование наночастиц в плазменных реакторах происходит в результате конденсации компонентов из газовой фазы и сопровождается осаждением полученных наночастиц на поверхностях, ограничивающих высокотемпературный газодисперсный поток. При этом доля нанопорошка, осажденного на этих поверхностях, является значительной в материальном балансе процесса и он является целевым продуктом.

Формирование слоя наночастиц происходит при тепловом воздействии со стороны высокотемпературного газодисперсного потока. Температура в слое изменяется во времени и ее распределение зависит от локальной плотности теплового потока, проходящего через слой, и от локальной плотности потока массы осаждающихся наночастиц.

Для получения конечного продукта плазменного синтеза в виде нанопорошка, наночастицы в котором сохраняют свойства, определенные стационарными во времени условиями их формирования в газовом потоке, необходимо исключить или свести к минимуму возможность протекания физико-химических превращений в слое осажденных частиц при изменяющейся во времени температуре.

Возможная эволюция наночастиц, сформированных в плазменном процессе, за пределами реакционной зоны имеет большое значение для управления свойствами получаемых продуктов и осуществления направленного плазменного синтеза нанопорошков с заданными характеристиками.

Цель работы и задачи исследований

Целью работы являлось экспериментальное изучение распределения плотностей теплового потока и массового потока наночастиц на поверхность плазменного реактора с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков, а также изучение изменения во времени локальных физико-химических свойств наночастиц в слое, формирующемся на поверхности реактора для оптимизации технологических параметров и конструктивного оформления процессов плазменного синтеза нанопорошков.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментально установить распределение по длине плазменного реактора плотности теплового потока к поверхности осаждения наночастиц при различных параметрах работы реактора в процессах получения нанопорошков;
- экспериментально установить распределения по длине плазменного реактора плотности потока массы наночастиц, осаждающихся на поверхность, при различных параметрах работы реактора в процессах получения нанопорошков;

- определить эволюцию во времени локальных физико-химических свойств слоя наночастиц, формирующегося на поверхности реактора.

Научная новизна

- Впервые экспериментально исследован локальный теплоперенос на стенку плазменного реактора с ограниченным струйным течением и локальный перенос массы при формировании слоев наночастиц меди, вольфрама, оксида алюминия и карбидов вольфрама.
- Установлен экстремальный характер распределения плотности потоков энергии и массы осаждающихся наночастиц по длине плазменного реактора.
- Установлено наличие на поверхности реактора суперпозиции зон максимальных плотностей потока энергии и массы осаждающихся наночастиц.
- Впервые изучено изменение во времени локальных физико-химических свойств слоя наночастиц, формирующегося на поверхности плазменного реактора с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков.

Практическая значимость работы

- Полученные в работе научные результаты по распределению плотности потоков энергии и массы осаждающихся наночастиц использованы при создании конструкции унифицированного плазменного реактора в НИР «Разработка основ плазмохимических технологий получения наноразмерных порошков бескислородных соединений титана -нитрида, карбида и карбонитрида для производства новых конструкционных и функциональных материалов», выполненной по соглашению с Минобрнауки РФ от 28 ноября 2014 г. № 14.607.21.0103в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».
- Результаты экспериментальных исследований распределения плотности потока энергии на стенку плазменного реактора использованы при разработке модели формирования наноразмерных порошков в струйном плазмохимическом реакторе, выполненной по гранту РФФИ 1-08-00516.
- Установленная в работе суперпозиция зон максимальных плотностей потока энергии и массы осаждающихся наночастиц на поверхности реактора является основой для разработки технических решений, исключающих деградацию нанопорошков, получаемых в плазменных процессах, в том числе при разработке, создании и вводе в эксплуатацию опытно-промышленной плазменной установки для производства нанопорошков диоксида титана на предприятии ОАО «ЯрегаРуда».

На защиту выносятся:

- экспериментально установленные распределения по длине плазменного реактора плотности теплового потока к его поверхности при формировании слоев наночастиц меди, вольфрама, оксида алюминия и карбидов вольфрама;
- экспериментально установленные распределения по длине плазменного реактора плотности потока массы наночастиц, осаждающихся на его поверхность;

- результаты исследования изменения во времени локальных физико-химических свойств слоев наночастиц, формирующегося на поверхности реактора.

Достоверность и апробация работы

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных приборов и методов, сопоставлением полученных результатов с данными других исследований и современными представлениями о процессах тепло- и массопереноса. Достоверность сделанных выводов подтверждается большим объемом проведенных исследований и воспроизводимостью результатов.

Основные положения и результаты работы представлены и обсуждены на 7-ой, 8-ой, 9-ой и 10-ой научных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва (2010–2013 гг.) ; на 19-ом и 20-ом Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, г. Волгоград (2011 г.), г. Екатеринбург (2016 г.); на международной конференции Ni-tech Plasma Processes, Италия, г. Болонья (2012 г.).

Публикации

Основное содержание опубликовано в рекомендованных ВАК изданиях — 5, в прочих печатных изданиях — 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций — 11, всего — 17.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Диссертация изложена на 104 страницах, содержит 5 таблиц, 53 рисунка и список использованной литературы, включающий 119 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации.

В первой главе дан аналитический обзор литературных источников, в котором рассмотрены исследования, связанные с процессами получения нанопорошков в потоках термической плазмы.

Ведущие страны мира рассматривают создание новой индустрии, основанной на нанотехнологиях, как один из главных технологических вызовов XXI века. Индустрия наносистем определена как одно из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, а нанотехнологии входят в перечень критических технологий РФ. Одним из наиболее перспективных направлений реализации нанотехнологий в промышленности является производство конструкционных и функциональных наноструктурных материалов.

Плазменный синтез — эффективный способ получения нанопорошков элементов, их неорганических соединений и композитов. Этот метод обеспечивает получение нанопорошков в результате конденсации из газовой фазы при охлаждении высокотемпературного потока, протекающей в контролируемой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной. Синтез нанопорошков в плазменных реакторах включает в себя сложную совокупность физико-химических процессов, протекающих в турбулентных газодисперсных неизолированных потоках с изменяющимися свойствами газовой и конденсированной фаз. Для реализации плазменных процессов получения нанопорошков наиболее эффективным является реактор с ограниченным струйным течением, который обеспечивает получение целевого продукта с заданными свойствами и высоким выходом, а также обладает высоким ресурсом работы.

Получение наночастиц в плазменных реакторах с ограниченным струйным течением неизбежно сопровождается осаждением наночастиц на поверхностях реактора, ограничивающих высокотемпературный газодисперсный поток. Слой наночастиц, осаждающихся на поверхности реактора, находится под тепловым воздействием со стороны высокотемпературного потока. Повышение температуры в растущем слое наночастиц может приводить к их нежелательным превращениям, таким как спекание, изменение фазового и химического составов. Вероятность протекания этих превращений определяется суперпозицией процессов локального теплопереноса – переносом и осаждением наночастиц на стенку реактора при наличии теплового потока. В опубликованных к настоящему времени исследованиях эти вопросы не рассматривались. По итогам аналитического обзора литературных источников сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены характеристика экспериментального плазмохимического реактора, описание исследуемых процессов, методика проведения исследований, методы проведения анализов и погрешности измерений.

Исследования проводились на плазмохимической установке ИМЕТ РАН на базе электродугового плазмотрона постоянного тока номинальной мощностью 25 кВт. Для определения плотностей теплового и массового потоков наночастиц на стенку реактора был разработан и изготовлен секционированный плазменный реактор с водоохлаждаемыми стенками

(рис. 1). Количество секций — 6, диаметр секций — 200мм, высота секций составляла 70, 100 и 130 мм.

При заданном режиме работы проводилось калориметрирование каждой секции с последующим расчетом плотности теплового потока на стенку. Температура охлаждающей воды измерялась на входе и выходе из каждой секции реактора с помощью термометров сопротивления ДТС174-50М.В3.120/2 и 8-ми канального измерителя ОВЕН УКТ38-Щ4.ТС. Температура в объеме реактора измерялась с помощью нихросил-нисилловых термопар КТНН 01.02-200-к1-И-Т740-3-250. Для регистрации данных на компьютере использовались адаптер интерфейса ОВЕН АС-2 и программное обеспечение Owen Process Manager.

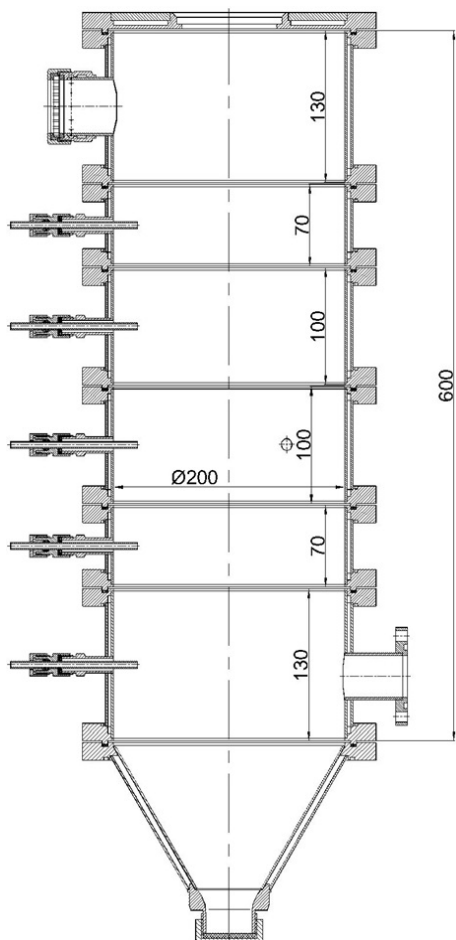


Рисунок 1 — Схема секционированного плазменного реактора.

В качестве исследуемых процессов были выбраны:

- получение нанопорошка меди при переcondенсации дисперсной меди в азотной плазме;
- получение нанопорошка вольфрама W восстановлением дисперсного триоксида вольфрама WO_3 в водородно-азотной плазме;
- получение оксида алюминия Al_2O_3 окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме;
- получение многокомпонентной композиции системы вольфрам-углерод (W-C) восстановлением дисперсного триоксида вольфрама WO_3 в водородно-азотной плазме в присутствии метана CH_4

Все процессы проводились при давлении в реакторе близком к атмосферному.

Для определения плотности массового потока полученные нанопорошки собирались отдельно с каждой секции реактора в контейнер, затем определялась их масса. Исходя из полученного значения и площади поверхности секции, проводилось вычисление величины массового потока на стенку реактора. Так же для порошков, собранных с различных секций проводились отдельные исследования их физико-химических свойств.

При исследовании физико-химических свойств полученных нанопорошков использовались следующие методы анализа:

— рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре RIGAKU Ultima IV в отфильтрованном излучении $Cu-K\alpha$, с высокоскоростным детектором D/teX, программным пакетом PDXL и банком данных PDF-2;

— измерение удельной поверхности порошков методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности и пористости Micromeritics TriStar 3000, на основании величины удельной поверхности рассчитывался средний размер наночастиц;

— оптическая микроскопия на оптическом микроскопе OLYMPUS CX-31P с установленной камерой и программным обеспечением INFINITY ANALYZE;

— электронная микроскопия на сканирующем микроскопе (SEM) JSM-6700F (Jeol Company) и на просвечивающем микроскопе (TEM) Tecnai G2 F20 (FEI Company);

— измерение общего содержания углерода в нанопорошках композиции системы (W-C) на анализаторе LECO CS-400.

Была проведена оценка погрешности измерения температуры газодисперсного потока в объеме реактора с помощью термоэлектрических преобразователей. Её величина лежит в диапазоне от 5% до 20% для значений измеряемых температур 400°C и 1000°C соответственно.

В третьей главе приведены результаты исследований распределения плотностей тепловых потоков на стенки плазмохимического реактора при истечении газодисперсных плазменных потоков, в которых происходит формирование наночастиц меди, вольфрама, оксида алюминия и многокомпонентной композиции системы вольфрам-углерод.

Эксперименты были проведены в следующем диапазоне изменения параметров:

плазмообразующий газ:	воздух, азот, азотно-водородная смесь (20об.% H ₂).
расход плазмообразующего газа:	0,85–2 нм ³ /ч,
диаметр сопла плазмотрона:	6–12 мм,
энтальпия плазменного потока на входе в реактор:	13–29 МДж/нм ³ ,
тепловая мощность плазменного потока:	6,6–12,3 кВт,
расход дисперсного сырья:	1,0–7,0 г/мин,
продолжительность экспериментов:	5–80 мин.

Экспериментально установлено, что при истечении в реактор плазменной струи азота, не содержащей дисперсной фазы, распределение плотности теплового потока по длине реактора носит немонотонный характер и имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора (рис. 2).

Величина плотности теплового потока определяется тепловой мощностью плазменной струи, при изменении которой в диапазоне 6,7–12,3 кВт максимальное значение плотности теплового потока на стенку пропорционально увеличивается с 25 до 45 кВт/м². Отличие максимального и минимального значений плотности теплового потока для каждого режима достигает значения 2,5–3 раз. Распределение плотности теплового потока, отнесенное к величине максимума, сохраняется практически неизменным для всех рассмотренных в экспериментах значений вводимой тепловой мощности, расхода и начальной энтальпии газа.

Добавление в состав азотной плазмы водорода практически не изменяло характера распределения тепловых потоков на стенку реактора и их количественных характеристик. Подобный тип зависимости сохраняется так же и для случая воздушной плазмы.

Уменьшение диаметра сопла плазмотрона с 10 до 6 мм привело к удалению от входа в реактор расположения области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора и, соответственно, максимума теплового потока.

С помощью термоэлектрических преобразователей была оценена температура в различных точках объема реактора на периферии плазменной струи (рис. 3). Полученные изотермы соответствуют известным экспериментальным данным о распределении температуры в неизотермических течениях струи нагретого газа в ограниченном пространстве.

Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора при течении газодисперсного потока носит немонотонный характер как и в случае незапыленной газовой среды. При синтезе наночастиц металлов и нанокomпозиции (W-C) распределение имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора и лежит в диапазоне от 15 до 43 кВт/м², однако для газодисперсной среды наблюдается некоторое увеличение плотности теплового потока в начальных секциях реактора. Это может

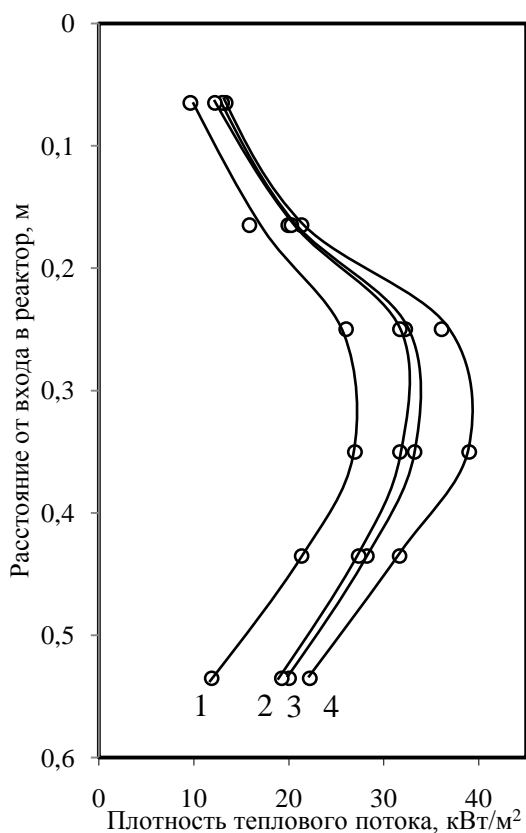


Рисунок 2 — Распределение плотности теплового потока на стенку реактора для различных значений мощности плазменной струи и расхода плазмообразующего газа: 1 — 6,7 кВт; 0,84 м³/ч; 2 — 8,8 кВт; 1,2 м³/ч; 3 — 10,4 кВт; 1,6 м³/ч; 4 — 12,3 кВт; 1,7 м³/ч.

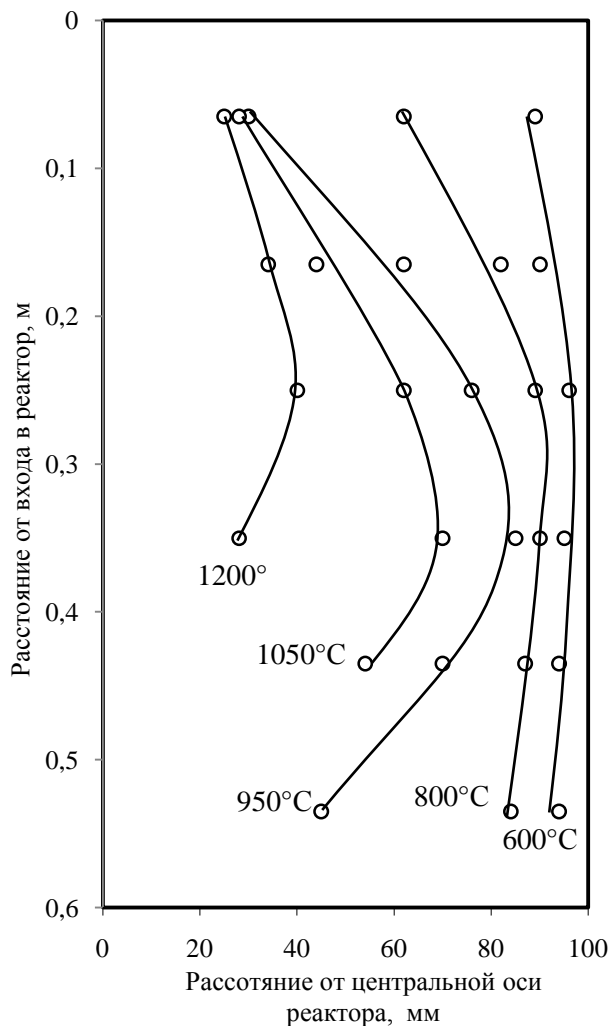


Рисунок 3 — Распределение температур в объеме реактора.

быть обусловлено дополнительным вкладом теплопереноса излучением от конденсированных частиц, присутствующих в наиболее высокотемпературной зоне реактора на начальном участке плазменной струи.

Результаты экспериментов по получению нанопорошка оксида алюминия окислением порошка алюминия в воздушной плазме показали существенные отличия в распределении тепловых потоков на стенку реактора по сравнению с остальными реализованными процессами (рис. 5). С повышением расхода алюминия максимум плотности теплового потока смещается к началу реактора, при этом возрастает его величина вследствие дополнительного тепловыделения в результате протекания сильно экзогенной реакции окисления алюминия кислородом воздуха. Дополнительная мощность, выделяющаяся в результате этой реакции,

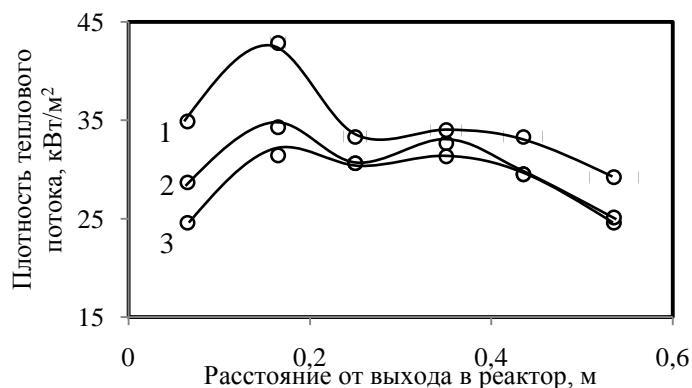


Рисунок 4 — Распределение плотности теплового потока при получении оксида алюминия по длине реактора при различных расходах порошка алюминия:

1 — 7,3 г/мин; 2 — 3,8 г/мин; 3 — 1,6 г/мин.

составляла приблизительно от 10 до 40 % от мощности, вводимой в реактор струей плазмы.

Из экспериментов следует, что плазменный реактор с ограниченным струйным течением характеризуется значительной неравномерностью распределения теплового потока на его поверхность. В области воздействия максимального теплового потока в наибольшей степени могут протекать процессы деградаци (спекания) наноразмерных частиц, составляющих осажденный слой.

Результаты экспериментальных исследований распределения плотности потока энергии на стенку плазменного реактора при получении нанопорошков использованы при разработке модели формирования наноразмерных порошков в струйном плазмохимическом реакторе, выполненной по гранту РФФИ 11-08-00516.

В четвертой главе приведены результаты исследований распределения плотности массового потока на поверхность секций реактора при истечении газодисперсных плазменных потоков, в которых происходит формирование наночастиц меди, вольфрама, оксида алюминия и многокомпонентной композиции системы вольфрам-углерод и результаты исследования локальных характеристик слоя и зависимость физико-химических свойств порошка от расположения зоны осаждения.

Экспериментальным исследованиям предшествовал расчет равновесных составов и термодинамического равновесия для всех систем, рассматриваемых в работе, с помощью программного комплекса ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах с соответствующей базой данных о термодинамических свойствах компонентов.

Исследования влияния термообработки в различных средах на дисперсность порошков плазменного синтеза позволили определить температурные пределы возможности сохранения необходимой дисперсности в продуктах, осаждаемых на стенках реактора.

Получено, что распределение плотности потока массы осаждаемых наночастиц по длине реактора имеет немонотонный характер с максимумом в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора.

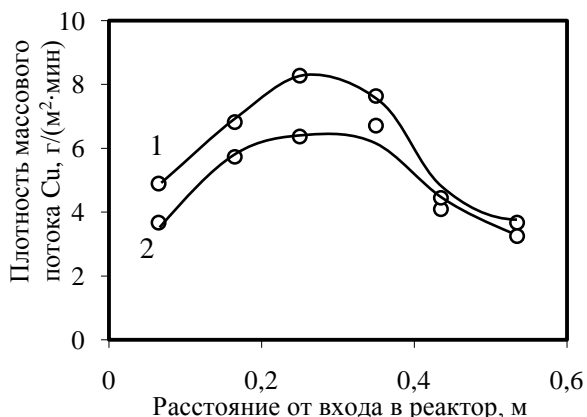


Рисунок 5 — Распределение плотности массового потока наночастиц меди на стенку по длине реактора при различной длительности процесса: 1 — 5 мин; 2 — 20 мин.

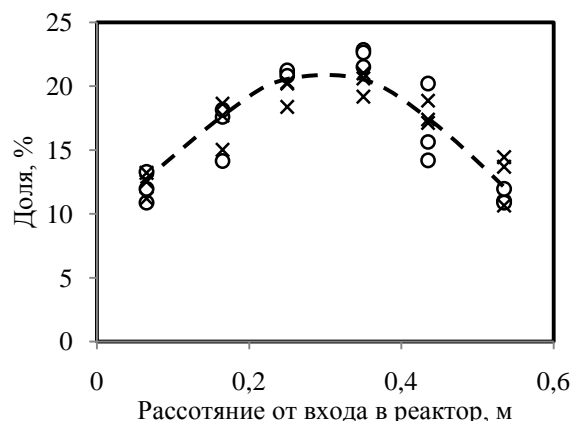


Рисунок 6 — Распределения доли суммарного массового и теплового потоков, приходящихся на каждую секцию. X — массовые потоки, O — тепловые потоки

Величина плотности массового потока определяется массовой концентрацией конденсированной фазы в газодисперсном потоке, а максимальное значение плотности потока превышает до 2–3 раз плотность массового потока в начальной и конечной секциях реактора.

Эта закономерность соблюдается и для синтеза оксида алюминия, где, как было установлено ранее, распределение плотности теплового потока носит бимодальный характер.

С увеличением длительности процесса и, соответственно, с возрастанием толщины осажденного слоя, массовый поток наночастиц на стенку несколько снижается (рис. 5).

В результате проведенных работ установлено, что в случае отсутствия значительного теплового эффекта химической реакции, проходящей в объеме плазменного реактора, распределения плотностей тепловых и массовых потоков на стенку плазмохимического реактора в процессах синтеза нанопорошков имеют схожий экстремальный характер (рис. 6) с максимумом в области присоединения плазменной струи к стенке реактора. На две цен-

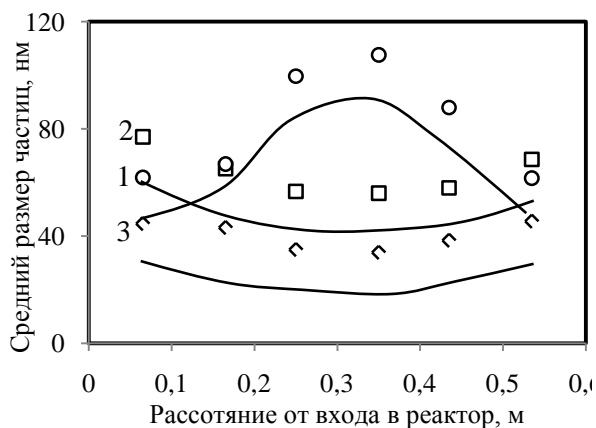


Рисунок 7 — Зависимость среднего размера наночастиц меди от расположения зоны осаждения при различной длительности процесса. 1 — 80 мин, 2 — 35 мин, 3 — 20 мин.

тральные секции, в области которых происходит присоединение струи к стенке, приходится, в общей сложности, 45–55% общего потока как теплоты, так и массы.

Установленная в работе суперпозиция зон максимальных плотностей потока энергии и массы осаждающихся наночастиц на поверхности реактора является основой для разработки технических решений, исключающих деградацию нанопорошков, получаемых в плазменных процессах.

Слои осажденных наночастиц, в которых еще не происходили процессы спекания при воздействии тепловых потоков, имели крайне низкую плотность, составляющую 3–8 % от теоретической, толщина осажденных слоев в экспериментах изменялась от 0,05 до 2,7 мм.

В осажденном на поверхности реактора слое наночастиц при воздействии теплового потока возможно изменение дисперсного состава в результате спекания частиц при увеличении толщины слоя и соответствующем повышении температуры со стороны его границы с газодисперсным потоком. Для меди, которая имеет минимальную температуру плавления ($T_{пл} = 1357$ К) среди исследованных объектов, средний размер наночастиц в слоях, осаждающихся на различных секциях реактора, увеличивался с ростом толщины слоя (рис. 7). Так, в слоях, образовавшихся при временах синтеза 20, 35 и 80 мин, при одинаковом расходе сырья средний размер частиц составлял соответственно 40, 60 и 80 нм, что вызвано спеканием частиц при росте толщины слоя и повышении в нем температуры.



Рисунок 8 — Зависимость среднего размера наночастиц вольфрама от расположения зоны осаждения при различной длительности процесса. 1 — 10 мин, 2 — 60 мин.

Ранее было проведено исследование поведения нанопорошка меди, полученного в плазменном процессе при термообработке в водороде. Исходный нанопорошок имел удельную поверхность $26 \text{ м}^2/\text{г}$, соответствующую среднему размеру частиц 26 нм. Получено, что при минимальной температуре обработки в водороде 300°C происходит значительное увеличение среднего размера частиц до 1080 нм, а при температуре 600°C средний размер частиц достигает 8 мкм.

Для вольфрама, имеющего температуру плавления 3650 К, в отличие от экспериментов с медью средний размер частиц был неизменен в слоях, осажденных на различных секциях реактора, при росте толщины слоя не наблюдалось увеличения среднего размера частиц (рис. 8). Это обусловлено значительным различием в температурах плавления и, соответственно, спекания меди и вольфрама. Как было установлено в экспериментах по термообработке нанопорошков вольфрама в водороде, заметный рост наночастиц происходит при температурах выше 900 К. При полученных в экспериментах толщинах слоев наночастиц вольфрама эта температура не достигалась и, следовательно, увеличения размера наночастиц не происходило. В реализованных условиях плазменного процесса средний размер полученных частиц вольфрама составлял 40–45 нм.

Удельная поверхность нанопорошка многокомпонентной композиции вольфрам-углерод в слоях, осаждающихся на различных секциях реактора, была практически неизменной. При росте толщины слоя не наблюдалось увеличения среднего размера частиц. Как

следует из результатов просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы в составе композиции имеют углеродное покрытие (температура плавления углерода 3820 К), препятствующее спеканию наночастиц в слое.

Средний размер наночастиц оксида алюминия ($T_{пл} = 2320$ К) практически не зависит от расположения зоны осаждения при длительности процесса 20 мин, однако увеличение продолжительности эксперимента до 60 мин приводит к увеличению среднего размера наночастиц, наиболее заметному в зоне максимального теплового потока. В зависимости от параметров плазменного процесса средний размер полученных наночастиц оксида алюминия Al_2O_3 составлял 60–100 нм. Полученные нанопорошки являются смесями метастабильных форм Al_2O_3 , в которой отсутствует $\alpha-Al_2O_3$. Основной метастабильной формой, присутствующей в данной смеси является $\delta^*-Al_2O_3$. Наряду с δ^* -формой в синтезированных порошках присутствуют θ -форма, δ -форма с тетрагональной симметрией и, возможно, γ -форма с кубической симметрией.

Из полученных результатов по распределению плотности тепловых потоков и плотности массовых потоков наночастиц на стенку реактора следует, что на зону стенки реактора, где происходит рост слоя наночастиц, с максимальной скоростью воздействует максимальный тепловой поток, и возможные превращения наночастиц (спекание, химическое взаимодействие с активной газовой средой, фазовые превращения) будут наиболее вероятны именно в этой области внутренней поверхности реактора.

При получении нанопорошков композиции системы (W–C) в газообразных продуктах реакции присутствуют углеводороды, образующиеся при пиролизе метана в высокотемпературном потоке. Эти углеводороды в свою очередь могут претерпевать химические превращения на поверхности наночастиц с образованием углерода, которые могут происходить на поверхности растущего слоя наночастиц при воздействии неоднородного по длине реактора теплового потока, что приводит к различию содержания общего углерода в слое нанопорошка по длине реактора (рис. 9).

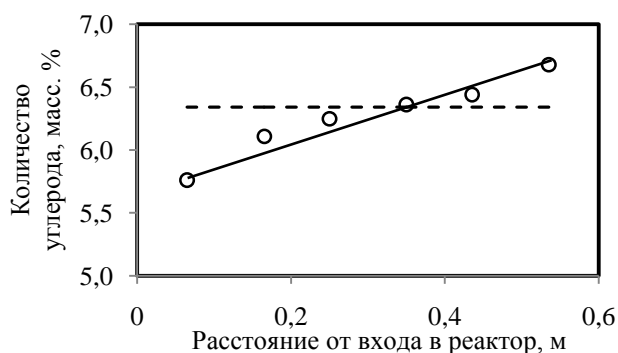


Рисунок 9 — Распределение общего количества углерода в полученном нанопорошке системы W–C по высоте реактора. Избыток C/W = 7,0. Пунктирной линией обозначено среднее содержание углерода в нанопорошке по результатам анализа.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально исследован локальный теплоперенос на стенку плазменного реактора с ограниченным струйным течением и локальный перенос массы при формировании слоев наночастиц на примере меди, вольфрама, оксида алюминия и карбидов вольфрама.
2. Установлен экстремальный характер распределения плотности потоков энергии и массы осаждающихся наночастиц по длине плазменного реактора.
3. Установлено наличие на поверхности реактора суперпозиции зон максимальных плотностей потока энергии и массы осаждающихся наночастиц.
4. Впервые изучено изменение во времени локальных физико-химических свойств слоя наночастиц, формирующегося на поверхности плазменного реактора с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков.
5. Полученные в работе научные результаты по распределению плотности потоков энергии и массы осаждающихся наночастиц использованы при создании конструкции унифицированного плазменного реактора в НИР, выполненной по соглашению с Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».
6. Результаты экспериментальных исследований распределения плотности потока энергии на стенку плазменного реактора использованы при разработке модели формирования наноразмерных порошков в струйном плазмохимическом реакторе, выполненной по гранту РФФИ 11-08-00516
7. Полученные закономерности имеют достаточно общий характер и могут быть использованы для оптимизации конструктивно-технологического оформления ряда плазмохимических процессов, как например, при конструировании, создании и технологическом освоении опытно-промышленной установки для производства нанопорошков диоксида титана на промышленном предприятии ОАО «ЯрегаРуда».

Основные публикации по теме диссертации

В рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Асташов, А. Г. Тепло-массоперенос в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков [Текст] / Асташов А. Г., Самохин А. В., Цветков Ю. В., Алексеев Н. В. // Химия высоких энергий. — 2012. — Т. 46, №4. — С. 327–330.
2. Исаева, Н. В. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы [Текст] / Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В., Мельник Ю. И., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Асташов А. Г. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2013. — № 3. — С.7–14.
3. Самохин, А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. I. Постановка задачи и проверка модели [Текст] / А. В. Самохин, С. Н. Поляков, Н. В. Алексеев, А. Г. Асташов, Ю. В. Цветков // Физика и химия обработки материалов. — 2013. — №6. — С. 40–46.
4. Самохин, А. В. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. II. Формирование наночастиц [Текст] / А. В. Самохин, С. Н. Поляков, А. Г. Асташов, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Физика и химия обработки материалов. — 2014. — №3. — С. 12–17.
5. Самохин, А. В. Характеристики тепло-массопереноса на стенку плазменного реактора с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков металлов и их соединений [Текст] / А. В. Самохин, А. Г. Асташов, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Российские нанотехнологии. — 2016. — №1–2. — С. 43–47.

В других изданиях:

1. Samokhin, A. V. Synthesis of nanopowders of elements and compounds in thermal plasma (DTP-060) [Текст] / A.V. Samokhin, N.V. Alexeev, S.A. Kornev, M.B. Sinayskiy, A.G. Astashov, Yu. V. Tsvetkov // Bulletin of the American Physical Society. — 2010. — V. 55, №. 7. — p.67.
2. Samokhin, A. V. Heat And Mass Transfer in Reactor with Confined Plasma Jet in Nanopowder Production Processes [Текст] / A. V. Samokhin, A. G. Astashov, S. N. Polyakov, Yu. V. Tsvetkov, E. V. Troitskaya, N. V. Alekseev // Proceedings of the 20th International Symposium of Plasma Chemistry : мат. конф. — 2011. — ID. 7.
3. Самохин, А. В. Тепло-массоперенос в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков [Текст] / А. В. Самохин, А. Г. Асташов, С. Н. Поляков, Н. В. Алексеев // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. : мат. конф. — 2011. — М.:ИМЕТ РАН. — С.16.
4. Асташов, А. Г. Условия осаждения наночастиц при синтезе в плазмохимическом реакторе [Текст] / А. Г. Асташов, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Н. Ф. Коровкина, И. С. Литвинова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. : мат. конф. — 2012. — Т. 2 — С. 153.
5. Isaeva, N. V. Preparation of nanopowders of carbides and hard-alloy mixtures applying low-temperature plasma [Текст] / N. V. Isaeva, Yu. V. Blagoveshchenskii, N. V. Blagoveshchenskaya, Yu. I. Mel'nik, A. V. Samokhin, N. V. Alekseev, A. G. Astashov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2014. — Vol. 55, № 6. — pp. 585–591.
7. Astashov, A. G. Deposition of cobalt and alumina nanoparticles in plasma-chemical reactor [Текст] / A. G. Astashov, A. V. Samokhin N. V. Alekseev, M. A. Sinaiskiy, N. F. Korovkina //

12th European Plasma Conference "High-Tech Plasma Processes 12" : мат. конф. — 2012.

8. Samokhin, A. V. Copper alcanoates decomposition in thermal plasma flow [Текст] / A. V. Samokhin, N. V. Alexeev, S. A. Kornev, A. G. Astashov, A. V. Kolesnikov, Yu. V. Tsvetkov // 12-th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. : мат. конф. — 2013. — V.2. — P. 8–12. — ISBN 978-7-5415-7650-5.

9. Isaeva, N.V. Production of Carbide and Hard-Alloy Mixture Nanopowders with Low-Temperature Plasma [Текст] / N. V. Isaeva, Yu. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Blagoveshchenskaya, Yu. I. Melnik, A. V. Samokhin, N. V. Alekseyev, A. G. Astashov, I. O. Pakhilo-Darjal // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). : мат. конф. — 2014.

10. Samokhin, A. V. Heat and Mass Transfer At Nanoparticles Synthesis in a Jet Plasmachemical Reactor: Modelling and Experiment [Текст] / Samokhin A. V., Polyakov S. N., Alekseev N. V., Kolesnikov A. V., Astashov A. G., Tsvetkov Yu. V. // 11th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (HEFAT-2015). : мат. конф. — 2015.

11. Исаева, Н. В. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы [Текст] / Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В., Мельник Ю. И., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Асташов А. Г. // V Всероссийская конференция по наноматериалам. : мат. конф. — 2013 г. — М.: ИМЕТ РАН. — С.43–44.

12. Асташов, А. Г. Синтез наноразмерных порошков системы Al-O-N и Mg-Al-O-N для создания высокопрочной прозрачной керамики [Текст] / А. Г. Асташов, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Д. Е. Кирпичев, Ю. В. Цветков // XIV международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты». : мат. конф. — 2015. — С. 34.

13. Асташов, А. Г. Тепловые и массовые потоки на стенку реактора при синтезе нанопорошков для различных условий истечения плазменной струи [Текст] / А. Г. Асташов, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, И. С. Литвинова, Ю. В. Цветков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. : мат. конф. — 2016. — Екатеринбург : УрО РАН — Т. 3. — С. 51.