

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А. А. БАЙКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Асташов Алексей Григорьевич

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

Специальность 01.04.08  
«Физика плазмы»

Диссертация на соискание  
Ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д-р техн. наук, проф., акад.  
Цветков Юрий Владимирович

Москва, 2016 г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	8
1.1 Нанопорошки.....	8
1.2 Получение нанопорошков.....	11
1.3 Явления переноса в плазменных реакторах .....	21
1.4 Формулировка цели и задач исследования .....	31
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	33
2.1 Установка плазмохимического синтеза.....	33
2.2 Экспериментальный плазменный реактор .....	37
2.3 Аттестация полученных порошков .....	41
2.4 Погрешность измерительных проборов .....	44
2.5 Выбор объектов исследования .....	45
3 ТЕПЛОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ.....	48
3.1 Незапыленный поток .....	48
3.2 Запыленный поток .....	53
3.3 Выводы .....	57
4 МАССОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКА ОТ ЗОНЫ ОСАЖДЕНИЯ. ....	58
4.1 Термодинамический анализ .....	58
4.2 Изменение свойств нанопорошков при повышенных температурах .....	60
4.3 Распределение плотности массового потока .....	67

4.4 Изменение свойств порошков в зависимости от зоны осаждения .....	72
4.5 Оценка толщины слоя осажденного порошка .....	80
4.6 Оценка эффективности реактора как осадителя.....	82
4.7 Выводы.....	84
5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	87
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	104

## ВВЕДЕНИЕ

### *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 в управлении свойствами получаемых продуктов и осуществлении 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 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. № 14.607.21.0103 в 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 11-08-00516.

- 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 оксида титана на предприятии ОАО «ЯрегаРуда».

### ***Достоверность результатов 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 Hi-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 работы***

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и 2 приложений. Диссертация изложена на 104 страницах, содержит 5 таблиц, 53 рисунка, и список использованной литературы, включающий 119 наименований.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Нанопорошки

### *1.1.1 История интереса к нанопорошкам.*

Термин «нанотехнологии» впервые был использован японским ученым К. Танигучи в 1974 г. при обсуждении проблем обработки хрупких материалов. Принципиальное значение малоразмерных объектов было подчеркнуто нобелевским лауреатом Р. Фейнманом в 1959 г. [1]. В его лекции «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики» было акцентировано внимание на важности работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, разработки материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учетом особенностей биологических объектов. Большие надежды возлагались на химический синтез, причем отмечалось, что законы физики не запрещают конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

Однако следует отметить, что изучение малоразмерных объектов началось задолго до этого момента. Так промышленное производство технического углерода («сажи») существовало в Египте, Древнем Риме и Китае еще до нашей эры [2]. Кубок Ликурга, изготовленный в IV веке до нашей эры в Древнем Риме, способен изменять свет в зависимости от освещения, что объясняется наличием в стекле наночастиц золота и серебра [3]. Другим примером использования наночастиц может являться метод получения искусственного жемчуга 50-ых годов XVII века, в котором использовались пластинки гуанина и гипоксантина толщиной 25–75 нм, выделенные из рыбьей чешуи [4].

В настоящее время некоторые из «предсказаний» Фейнмана, такие как оперирование отдельными атомами, были воплощены в жизни, некоторые пока так и остались на бумаге. Тем не менее, благодаря огромному потенциалу, возможности получения принципиально новых устройств и материалов с характеристика-



ми, значительно превосходящими их современный уровень, широкому междисциплинарному охвату и выявлению в процессе изучения нанотехнологий пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, нанотехнологические исследования в настоящее время интенсивно развиваются.

Несмотря на то, что наночастицы химически не отличаются от обычного материала, они могут обладать особыми свойствами и рассматриваться как отдельный новый материал [5].

Различие в свойствах, наблюдаемых у нано- и макроразмерных частиц, с одной стороны, может быть обусловлено тем, что размер частицы составляет меньшую величину, чем характерный масштаб какого-либо отдельно взятого явления (эффекта) в материале. С другой стороны, появление особых свойств может быть обусловлено соотношением общего количества атомов в частице к количеству поверхностных атомов.

Буффат и Борель в 1976 году одними из первых описали изменения свойств материалов при уменьшении размера частиц до нанометровых [6]. Ими было обнаружено, что снижение температуры плавления частиц золота с уменьшением их размера; наиболее сильно этот эффект проявляется при уменьшении размера частиц до 5 нм.

Так же были замечены различия в таких физических свойствах как теплопроводность, теплоемкости и коэффициенте теплового расширения при сравнении наночастиц серебра размером ~20 нм и частиц размером более 1 мкм [7].

В настоящее время наноразмерные порошки являются основой для многих создаваемых наноструктурных материалов, таких как твердые сплавы для режущего инструмента с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, функциональная керамика различного назначения, наноструктурные защитные термо-, коррозионно- и износостойкие покрытия, наноструктурная функциональная керамика различного назначения, дисперсно-упрочненные и модифицированные конструкционные сплавы с повышенными эксплуатационными характеристиками,

полимерные композиты с наполнителями и модификаторами из неорганических наночастиц и др. [8-11, 18-21].

### *1.1.2 Современное состояние рынка нанотехнологий*

Ведущие страны мира рассматривают создание новой индустрии, основанной на нанотехнологиях, как один из главных технологических вызовов XXI века [12-14].

Индустрия наносистем определена как одно из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, а нанотехнологии входят в перечень критических технологий РФ [15]. Реализация нанотехнологий позволит осуществить экономический и технологический прорыв в краткосрочной перспективе и обеспечит фундамент для развития национальной промышленности в будущем.

Одним из наиболее перспективных направлений внедрения нанотехнологий в промышленность является производство наноструктурных материалов. Доля наноматериалов на мировом рынке нанотехнологий в 2015 г. составила 35% или в денежном выражении 5,1 млрд. \$.

На мировой рынок нанокompозитов в 2015 приходилось 3,64 млрд. долларов и, как ожидается, к 2022 году он достигнет 11,27 млрд. долларов, что соответствует среднегодовому приросту на 17,5% [16]. К ключевым факторам, стимулирующими рост рынка нанокompозитов, относится возрастающее значение безопасности транспортных средств и снижение веса автомобиля, а также рост применения нанокompозитов в строительстве.

Отчет 2016 года о мировом рынке нанопокpытий [17] свидетельствует о значительных усилиях, предпринятых в последнее десятилетие в области разработки новых высокоэффективных нанопокpытий, которые обеспечивают достижение высоких экономических показателей при их использовании в аэрокосмической,

автомобильной, энергетической, судостроительной отраслях, где предъявляются повышенные требования к реализуемым разработкам.

## 1.2 Получение нанопорошков

Нанопорошки элементов и их неорганических соединений могут быть синтезированы различными методами в газофазных, жидкофазных и твердофазных процессах, включающих физическое и химическое осаждение из газовой фазы (так называемые аэрозольные методы), осаждение из растворов, механическое измельчение и др.

Аэрозольные методы основаны на образовании зародышей конденсированной фазы в газовой среде, последующий рост наночастиц и их коагуляцию [22–25]. Аэрозольные методы имеют большое число вариантов их осуществления, среди которых как наиболее универсальный и эффективный может быть выделен синтез в потоках термической плазмы электрических разрядов.

### *1.2.1 Получение нанопорошков в плазме*

Получение наночастиц в термической плазме электрических разрядов (дугового, ВЧ, СВЧ) является одним из ведущих направлений исследований и разработок по созданию основ новых плазменных технологий.

Этот метод обеспечивает получение нанопорошков элементов и их различных неорганических соединений и композиций в результате конденсации из газовой фазы при охлаждении высокотемпературного потока, протекающей в контролируемой атмосфере: инертной, восстановительной и окислительной [26–35]. Синтез нанопорошков в плазменных реакторах включает в себя сложную совокупность физико-химических процессов, протекающих в турбулентных газодисперсных неизотермических потоках с изменяющимися свойствами газовой и конденсированной фаз [26].

Основные преимущества плазменного синтеза нанопорошков определяются:

— возможностью получения различных типов нанопорошков: индивидуальных элементов, соединений и композиций, в том числе металлов и сплавов, оксидов, карбидов и металл-углеродных композиций, нитридов, карбонитридов и др. с использованием традиционного сырья;

— возможностью управления физико-химическими свойствами получаемых порошков в процессе плазменного синтеза и получения целевых продуктов с заданными характеристиками;

— высокими скоростями плазменных процессов и малыми размерами реакционной аппаратуры;

— возможностью масштабирования плазменных реакторов с созданием промышленных установок с высокой единичной производительностью.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, связанных с теоретическими и экспериментальными исследованиями и разработками процессов получения нанопорошков элементов и их соединений в термической плазме электрических разрядов: дугового, высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного (СВЧ), в том числе обзоров и монографий [например, 26–35]. Результатами выполненных исследований явились разработки методов управления дисперсным, фазовым и химическим составом нанопорошков металлов и их неорганических соединений при получении в потоках термической плазмы электрического разряда, разработка основ направленного синтеза нанопорошков с заданными свойствами.

Современный уровень развития электроразрядных генераторов термической плазмы характеризуется наличием дуговых, ВЧ и СВЧ плазмотронов, позволяющих получать стационарные потоки газов с температурой порядка  $n \cdot 10^3$  К и длительным ресурсом работы (для дуговых плазмотронов до 1000 часов) [37–39]. Дуговые плазмотроны обладают максимальной мощностью единичного устройства — до 10 МВт, в то время как мощность ВЧ плазмотронов может достигать уровня

1 МВт [34,40], а СВЧ плазмотронов — уровня сотни киловатт [34, 40-41]. Коэффициент полезного действия мощных дуговых плазмотронов достигает 90%, такое же значение КПД может быть получено и в СВЧ плазматронах, в то время как ВЧ плазмотроны имеют более низкий КПД. В электродуговых плазмотронах может быть осуществлен нагрев практически любых газов и их смесей, в том числе чистого водорода, в то время как ВЧ и СВЧ плазмотроны имеют ограничения по использованию водородсодержащих смесей с высоким содержанием водорода в качестве плазмообразующих газов для генерации термической плазмы атмосферного давления [34, 37].

### *1.2.2 Плазмохимические реакторы*

Неотъемлемой частью технологических плазменных установок синтеза нанопорошков является плазмохимический реактор — аппарат, в котором осуществляются физико-химические превращения реагентов в потоке термической плазмы. Как правило, это стационарно работающее проточное устройство, которое в наиболее общем случае включает зону разряда, узел ввода сырья в высокотемпературный поток, реакционный объем, закалочное устройство. Реактор также может иметь встроенный теплообменник и фильтр для выделения конденсированных продуктов из газодисперсного потока, однако закалочное устройство, теплообменник и фильтр могут конструктивно выполнены в виде самостоятельных узлов.

В монографии [42] приводится обширная классификация основных типов плазмохимических реакторов (рисунок 1.1):

по числу фаз в аппарате — на реакторы для осуществления гомогенных и гетерогенных процессов;

по наличию разряда в зоне физико-химических превращений — на электро-разрядные (в которых физико-химические превращения осуществляются в зоне разряда) и плазмоструйные (в которых реагенты подаются в плазменную струю, истекающую из плазмотрона);

по конструктивным особенностям узлов для ввода реагентов — на реакторы с поперечным вводом сырья через систему отверстий или щель, спутным вводом, встречным, спутно-вихревым, встречно-вихревым, спутно-вихревым, спутно-поперечным, встречно-поперечным;

по числу используемых генераторов плазмы — на реакторы с одним или несколькими (чаще с тремя) плазмотронами;

по принципу относительного движения сырья в энергоносителе — на прямые, противоточные и комбинированные реакторы;

по методу организации движения дисперсного материала в аппарате — на реакторы с кипящим и фонтанирующим слоем; шахтные с плотным слоем частиц; с газодисперсным потоком;

по конфигурации реакционного канала — на реакторы с цилиндрическим каналом (типа идеального вытеснения); с внезапным расширением; с каналом типа диффузор-конфузор;

по физико-химическим свойствам сырья и методам подачи его в аппарат — на реакторы с коллекторами для распределения газа и вводом его через отверстия; с форсунками для распыливания жидкости или суспензии; с вводом реагентов с помощью шнека, в виде газовзвеси — с помощью транспортирующего газа; в виде спрессованных из частиц сырья расходуемых электродов;

по методу очистки стенок от отложений конденсированных продуктов — на реакторы с обдувом газом, с обдувом жидкостью, с механической очисткой и др.

по температуре стенок реакционного канала — на футерованные и нефутерованные реакторы;

реакторы можно классифицировать также по конструктивным особенностям закалочных устройств и по конструкции встроенных в реактор фильтров для улавливания конденсированных продуктов.

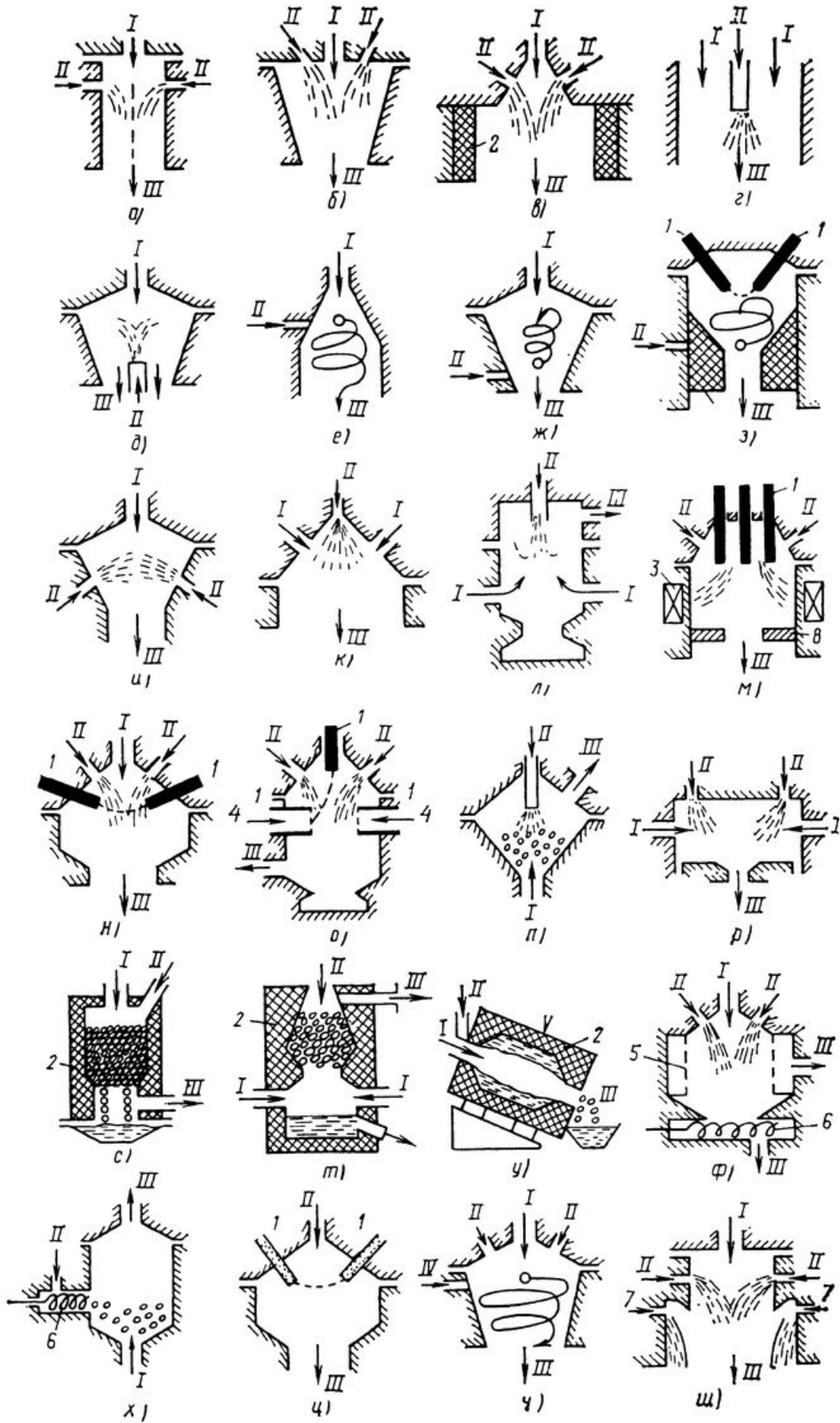


Рисунок 1.1 — Схемы плазмохимических реакторов. I — плазмообразующий газ, II — подача сырья, III — готовый продукт;

Согласно классификации, предложенной в [43], в настоящее время существует несколько принципиальных схем электродуговых плазмохимических реакторов:

1. Струйные реакторы раздельного типа, в которых зоны генерации плазмы и протекания высокотемпературных реакций пространственно разделены и реагенты вводятся в сформированный плазменный поток, при этом генерация плазмы в таких реакторах осуществляется с использованием одного или нескольких плазмотронов.

2. Струйные реакторы с вихревой стабилизацией высокотемпературной зоны, в которых за счет тангенциального вдува периферийного газа достигается снижение интенсивности рассеяния приосевого высокотемпературного потока, что, соответственно, увеличивает время пребывания реагентов при высоких температурах и повышает степень переработки сырья. Кроме того, периферийный газовый поток препятствует переносу дисперсной фазы на стенку реактора и образование отложений, нарушающих работу реактора.

3. Реакторы совмещенного типа имеют объединенные в объеме зоны энерговыделения и протекания реакций. Подача реагентов в зону электрического разряда повышает энергетическую эффективность оборудования, но создает определенные трудности в обеспечении устойчивости разряда.

4. В реакторах раздельно-совмещенного типа приэлектродные зоны свободны от участвующих в процессе реагентов, что положительно влияет на стабилизацию разряда, однако при этом реагенты присутствуют в столбе разряда за пределами приэлектродных областей, что, как и в реакторах совмещенного типа, положительно сказывается на энергетической эффективности. Наиболее перспективным вариантом реакторов раздельно-совмещенного типа является конструкция V-образного реактора [37], которые могут использоваться для проведения газофазных и гетерогенных процессов.



### *1.2.3 Плазменные реакторы с ограниченным струйным течением*

Практическая реализация процессов синтеза нанопорошков в термической плазме невозможна без создания аппаратуры, обеспечивающей получение целевого продукта с заданными свойствами, затратами электроэнергии на его получение, а также ресурсом работы и безопасностью эксплуатации.

Для обеспечения максимальной энергоэффективности осуществления высокотемпературных (плазменных) процессов следует уменьшать величину теплопотерь, т. е. использовать реакторы, приближающиеся к адиабатическим. Однако такие реакторы малоприспособлены для использования в условиях непрерывного промышленного производства нанопорошков, т.к. адиабатический реактор должен иметь на стенке температуру, соответствующую температуре процесса. Необходимо также учесть, что в плазменном процессе получения нанопорошков при течении газодисперсного потока в реакторе неизбежно будет происходить осаждение наночастиц на стенку с образованием слоя спеченного материала, который в итоге приведет к перекрытию сечения реактора и полному нарушению технологического режима процесса. Так, например, в работе [44] получение нанопорошков диоксида циркония было осуществлено разложением карбоната циркония в потоке термической плазмы аргона, генерируемой в электродуговом плазмотроне. Процесс проводился в графитовом канале с теплоизоляцией из графитового войлока, при этом выход целевого продукта составил всего 30%, преобладающее количество материала находилось в виде спеков на графитовой стенке. Таким образом, теплоизолированные реакторы могут использоваться лишь в лабораторных экспериментах для получения препаративных количеств нанопорошков и не могут обеспечивать получение представительных партий целевых продуктов.

В течение многих лет в лаборатории плазменных процессов ИМЕТ им. А. А. Байкова проводятся систематические исследования термодинамики, кинетики и механизмов плазменно-металлургических процессов, приведшие к созданию общей физхимии плазменной металлургии, основ технологии, конструк-

тивного оформления и математического моделирования плазменного синтеза наносистем [45–55].

Проведение плазменных процессов получения нанопорошков в стационарном непрерывном режиме может обеспечиваться с использованием реактора с ограниченным струйным течением, в котором осаждение нанопорошка происходит на стенку реактора, имеющую температуру, не допускающую спекание осажденных частиц, и образующийся слой периодически удаляется со стенки [56].

Плазменная струя, генерируемая в электроразрядном генераторе термической плазмы, истекает в объем, который ограничен охлаждаемой цилиндрической поверхностью. Истечение струи организовано при внезапном расширении плазменного потока с соотношением диаметров сопла плазмотрона и реактора, превышающем 10, и соответствует распространению высокотемпературной струи в ограниченном пространстве. На входе плазменной струи в реактор в нее вводятся реагенты в газообразном или дисперсном состоянии. В плазменном потоке происходит совокупность физико-химических процессов (смешение потоков, фазовые превращения, химические реакции), приводящих к образованию паров целевого продукта. Истечение плазменного потока при внезапном расширении канала в ограничивающий объем с охлаждаемой поверхностью обеспечивает быстрое охлаждение (автозакалку) высокотемпературного потока. При охлаждении потока ниже температуры кипения целевого продукта происходит формирование наноразмерных частиц в результате конденсации из газовой фазы. В процессе эволюции частиц от момента образования до переноса на поверхность реактора может происходить изменение их дисперсного, фазового и химического составов в результате столкновений частиц, их взаимодействия с газовой фазой и изменения температуры. Управление свойствами получаемых наночастиц обеспечивается за счет изменения параметров синтеза — состава, энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов, размеров реактора. Фотография и схема описанной установки представлена на рисунке 1.2.

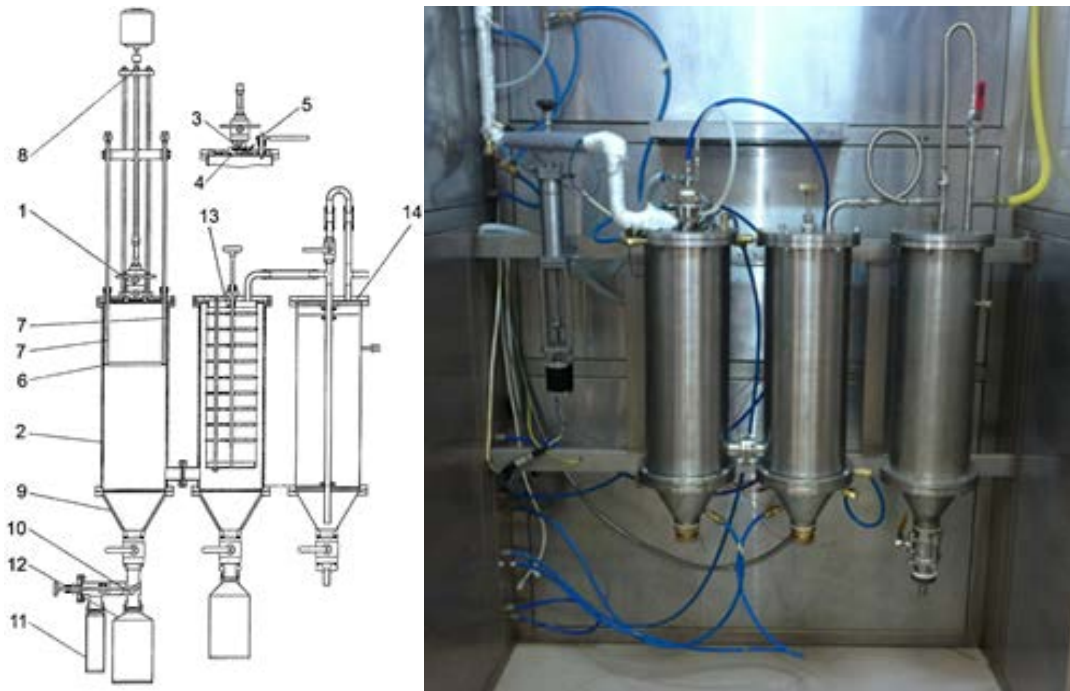


Рисунок 1.2 — Плазменная установка ИМЕТ РАН на базе электродугового плазматрона мощностью 25 кВт.

К настоящему времени плазменные реакторы с ограниченным струйным течением используются в лабораторных и пилотных установках на базе дуговых и ВЧ плазматронов (рисунок 1.3) для получения различных нанопорошков элементов и их неорганических соединений [26, 27, 57-68], причем применение таких реакторов далеко не ограничивается приведенными литературными источниками. В

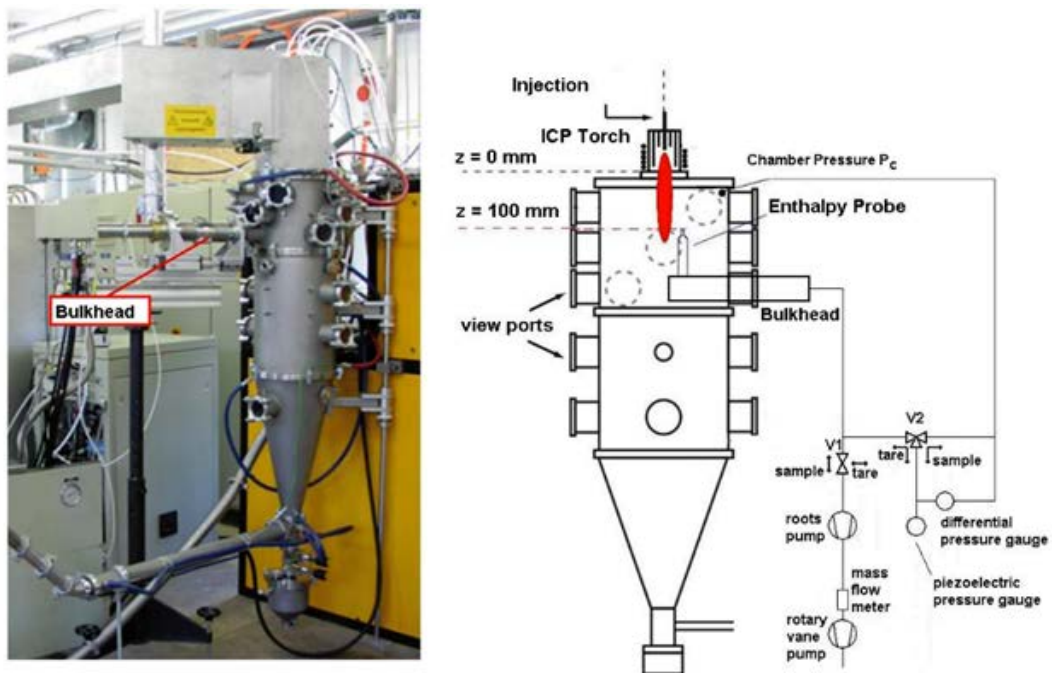


Рисунок 1.3 — Плазменный реактор на базе ВЧ плазматрона мощностью 35 кВт (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) [54].

настоящее время компания Tekna Plasma Systems, являющаяся мировым лидером в области процессов получения и обработки порошковых материалов в потоках ВЧ термической плазмы, выпускает установки мощностью до 200 кВт, в состав которых входит плазменный реактор с ограниченным струйным течением (рис. 1.4) [60].

В 80-х годах прошлого века сотрудниками ИМЕТ им. А. А. Байкова в сотрудничестве с рядом организаций впервые в мире была осуществлена на УЗКТЖМ промышленная реализация технологии и оборудования получения ультрадисперсного порошка вольфрама в реакторе с ограниченным струйным течением восстановлением триоксида вольфрама в потоке термической плазмы водорода, генерируемой в электродуговом плазмотроне номинальной мощностью 300 кВт. При этом продемонстрирована эффективность применения полученных порошков для создания твердых сплавов ВК с существенно повышенными механическими и эксплуатационными свойствами наряду с обеспечением энерго- и ресурсосбережения [80]



Рисунок 1.4 — Плазменная установка получения нанопорошков компании ТЕКНА на базе ВЧ плазмотрона мощностью 15 кВт [49].

### 1.3 Явления переноса в плазменных реакторах

Как указывалось выше, формирование наночастиц в плазменных реакторах с ограниченным струйным течением происходит в результате конденсации из газовой фазы и неизбежно сопровождается осаждением полученных наночастиц на поверхностях реактора, ограничивающих высокотемпературный газодисперсный поток. В результате экспериментов установлено [70], что для всех процессов в исследованных диапазонах изменения их параметров в реакторе обеспечивается высокая степень осаждения наночастиц в реакторе, составляющая 40–80% по массе и, следовательно, итоговые свойства получаемых нанопорошков в значительной степени определяются свойствами продукта, который осажден именно в реакторе.

Слой наночастиц, осаждающихся на поверхности реактора, находится под тепловым воздействием со стороны высокотемпературного потока, что может приводить к физико-химическим превращениям наночастиц. Возможная эволюция наночастиц определяется распределением температуры в слое и временем существования слоя, а распределение температуры, в свою очередь, зависит от плотности потока массы осаждающихся наночастиц и от плотности теплового потока, проходящего через слой. Изменение толщины слоя и, соответственно, его термического сопротивления, обуславливает нестационарность температурного поля в слое и вследствие этого может приводить к изменению во времени характеристик слоя — его структуры, фазового и химического состава наночастиц — в результате химических реакций, фазовых превращений, спекания частиц, происходящих при повышении температуры в растущем слое. Для получения конечного продукта плазменного синтеза в виде нанопорошка, наночастицы в котором сохраняют свойства, определенные условиями их формирования в газовом потоке, необходимо исключить или свести к минимуму возможность протекания физико-химических превращений в слое осажденных частиц, не допуская превышения температуры в слое определенных пороговых значений характерных физико-

химических процессов: химических и фазовых превращений наночастиц, роста наночастиц при контактах в слое.

Вопросы локального тепло-массопереноса в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением при формировании слоя нанопорошков до сих пор оставались за пределами задач, которые решались в выполненных к настоящему времени исследованиях, хотя они имеют крайне важное значение для осуществления направленного плазменного синтеза нанопорошков с заданными свойствами.

Распределение температуры в растущем слое нанопорошка определяется плотностью теплового потока от высокотемпературного потока к поверхности осаждения, начальной температурой поверхности осаждения и плотностью потока массы осаждающихся наночастиц. Не ограничиваемый рост толщины слоя осаждающихся наночастиц будет неизбежно приводить к повышению температуры в слое и, соответственно, к спеканию и укрупнению частиц, а также к возможному изменению их фазового и химического состава при термических превращениях, а также при взаимодействии с газовой средой. Наиболее сильно эти эффекты могут проявляться для наночастиц с низкой температурой возможных физико-химических превращений, в особенности с низкой температурой плавления. Таким образом, для получения целевого продукта в виде нанопорошка толщина слоя наночастиц, осажденных на стационарно охлаждаемую поверхность, должна быть ограничена некоторым предельным значением, величина которого для конкретного целевого продукта будет определяться размером осаждающихся наночастиц, начальной температурой поверхности осаждения и величиной плотности теплового потока от высокотемпературного потока к поверхности осаждения.

### *1.3.1 Распространение плазменной струи в объеме реактора*

Течение высокотемпературного потока в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением относится, по сути, к классу отрывных течений, экспериментальные и теоретические исследования которых были начаты весьма давно и активно продолжаются и в настоящее время. Структура течения с отрывом и

присоединением потока представлена на рисунке Леонардо да Винчи пять столетий назад (рис. 1.5), и колоссальный объем накопленной к настоящему времени информации объективно не может быть представлен в данном кратком обзоре.

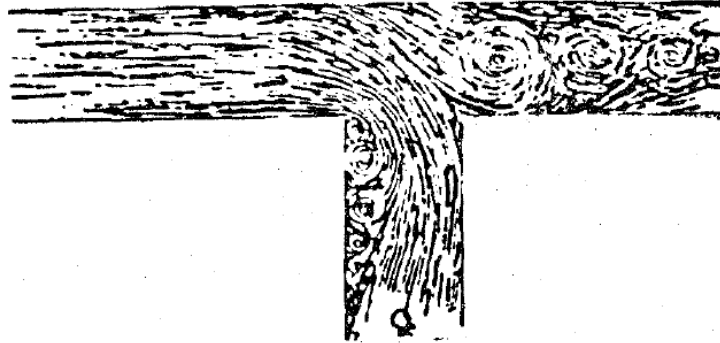


Рисунок 1.5 — Отрыв и присоединение потока в канале.  
Рисунок Леонардо да Винчи (1452 – 1519) [71].

Ограниченное струйное течение в реакторе по существу может быть рассмотрено как движение сплошной среды в канале при его внезапном расширении при соотношении характерных размеров канала  $D_2/D_1 \gg 1$ , где  $D_1$  и  $D_2$  — размеры канала до и после расширения соответственно (рис. 1.6-1.7). Зона канала, распо-

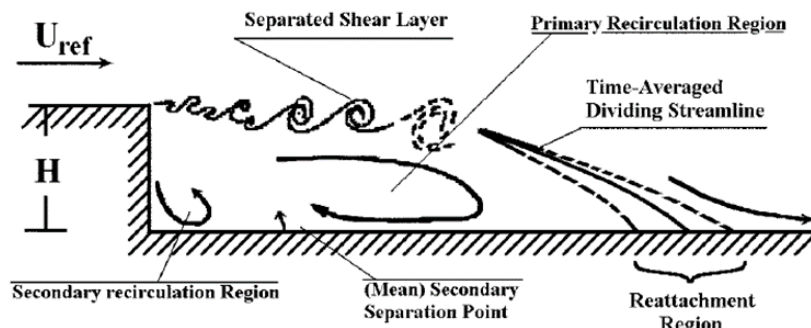


Рисунок 1.6 — Схема отрывного течения при внезапном расширении канала [72].

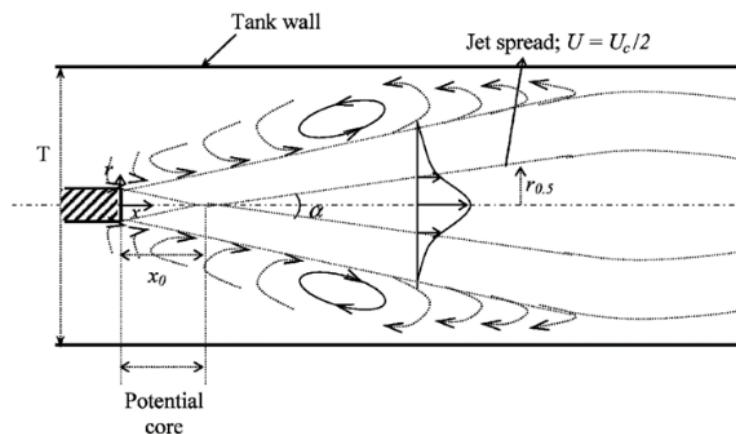


Рисунок 1.7 — Схема ограниченного струйного течения [73].

ложенная за сечением отрыва потока и до сечения присоединения потока, является зоной рециркуляционного течения, образованной вихрями, за сечением присоединения расположена зона стабилизации потока.

В условиях неизотермического течения при наличии теплообмена между движущимся в канале потоком и стенкой канала окрестности сечения присоединения потока характеризуются максимальной интенсивностью теплопереноса (рис. 1.8).

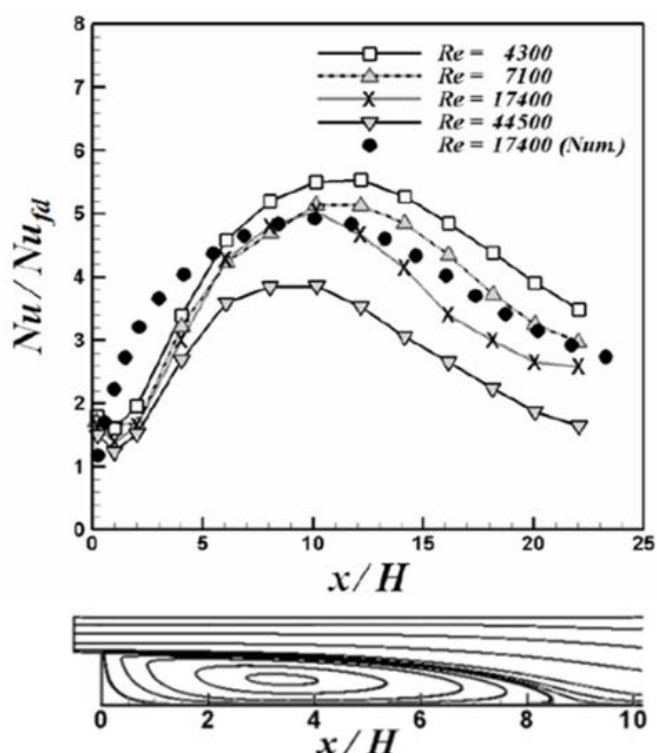


Рисунок 1.8 — Линии тока и локальное число  $Nu$  в окрестности внезапного расширения осесимметричного канала [85].

При анализе результатов исследований отрывных течений при внезапном расширении канала в [75-77] отмечается, что в настоящее время механизм процессов тепло- и массопереноса в этих условиях исследован недостаточно полно. Механизм отрывного течения чрезвычайно сложен как в зоне смешения, так и в вихревой рециркуляционной зоне. Такие факторы, как конфигурация канала и его степень расширения, предыстория потока, внешняя турбулентность оказывают большое влияние на структуру и характеристики отрывного течения.



### *1.3.2 Явления теплопереноса в отрывных потоках*

Имеющиеся экспериментальные данные по теплопереносу в отрывных потоках имеют противоречия. Отмечается, что в настоящее время не существует единого мнения о местонахождении (относительно области присоединения потока) максимального значения коэффициента теплоотдачи в канале при его внезапном расширении. В экспериментах различных авторов максимум интенсивности теплопереноса располагается как ближе к зоне отрыва потока, так и непосредственно в зоне присоединения или ниже по потоку, при в некоторых случаях несовпадение точек присоединения и максимума теплоотдачи может быть значительным и попытки обобщения имеющихся в литературе данных по таким определяющим течения и теплообмен в отрывной области параметрам, как протяженность отрывной зоны, максимальное значение интенсивности теплопереноса и его координата, не увенчались успехом.

Из этого следует важный вывод о том, что характеристики теплопереноса в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением не могут оцениваться на основании известных результатов исследований, полученных для изотермических или слабо неизотермических условий. Поток термической плазмы генерируется в устройствах, различающихся по конструкции, и по типу разряда, в котором, в силу особенностей его горения, могут возникать пульсации потока со специфическими параметрами (например, в результате шунтирования дуги [37]), что будет сильно влиять на предысторию входящего в объем реактора высокотемпературного потока и последующее развитие течения и характеристики теплопереноса.

К настоящему времени опубликовано значительное количество экспериментальных и теоретических исследований теплопереноса при течении термической плазмы в каналах различной конфигурации при различных параметрах потока плазмы как при наличии, так и при отсутствии электрического разряда [37, 78-86], причем приведенные ссылки являются лишь характерными примерами и отнюдь не исчерпывают накопленный объем информации по рассматриваемой задаче.

Ранние работы в этом направлении в подавляющем большинстве представляют результаты экспериментальных исследований, в которых получены обобщенные критериальные зависимости, связывающие число Нуссельта ( $Nu$ ) или Стантона ( $St$ ) с критерием Рейнольдса ( $Re$ ) и другими безразмерными комплексами, характеризующими течение в канале. Эти зависимости позволяют рассчитывать интегральный перенос тепла на стенку канала, ограничивающего плазменный поток.

Более поздние работы благодаря мощному развитию вычислительной техники и разработке пакетов прикладных программ содержат результаты моделирования течений потоков термической плазмы в каналах плазменных генераторов (преимущественно ВЧ) и реакторах с использованием методов CFD (Computational Fluid Dynamics). Математическое описание моделей, не учитывающих наличие электрического разряда, включает совокупность уравнений Навье-Стокса с осреднением по Рейнольдсу (RANS) с  $k-\varepsilon$  моделью турбулентности в сочетании с уравнениями переноса термической энергии и скалярной субстанции, а при учете электрического разряда система уравнений дополняется уравнениями Максвелла. В результате расчетов, выполненных в основном в двумерном приближении, получены распределения температуры, скорости и концентрации в объеме реактора, используемые далее для моделирования формирования и эволюции наночастиц при конденсации из газовой фазы. Расчеты свидетельствуют об образовании вихревых течений при наличии отрыва высокотемпературного потока от стенок канала, количество вихревых зон определяется конфигурацией канала (реактора) и параметрами потока (рис. 1.9).

Анализируя результаты выполненных исследований, следует отметить, что ни в теоретических, ни в экспериментальных исследованиях не рассматривалось распределение тепловых потоков на стенку реактора, что, как указывалось выше, может оказывать значительное влияние на свойства нанопорошков, получаемых в плазменных реакторах с ограниченным струйным течением, учитывая тот факт, что значительное количество целевого продукта (нанопорошка) осаждается на

стенку реактора и этот нанопорошок может претерпевать там превращения морфологии, фазового и химического составов при воздействии на него теплового потока в условиях растущего слоя наночастиц.

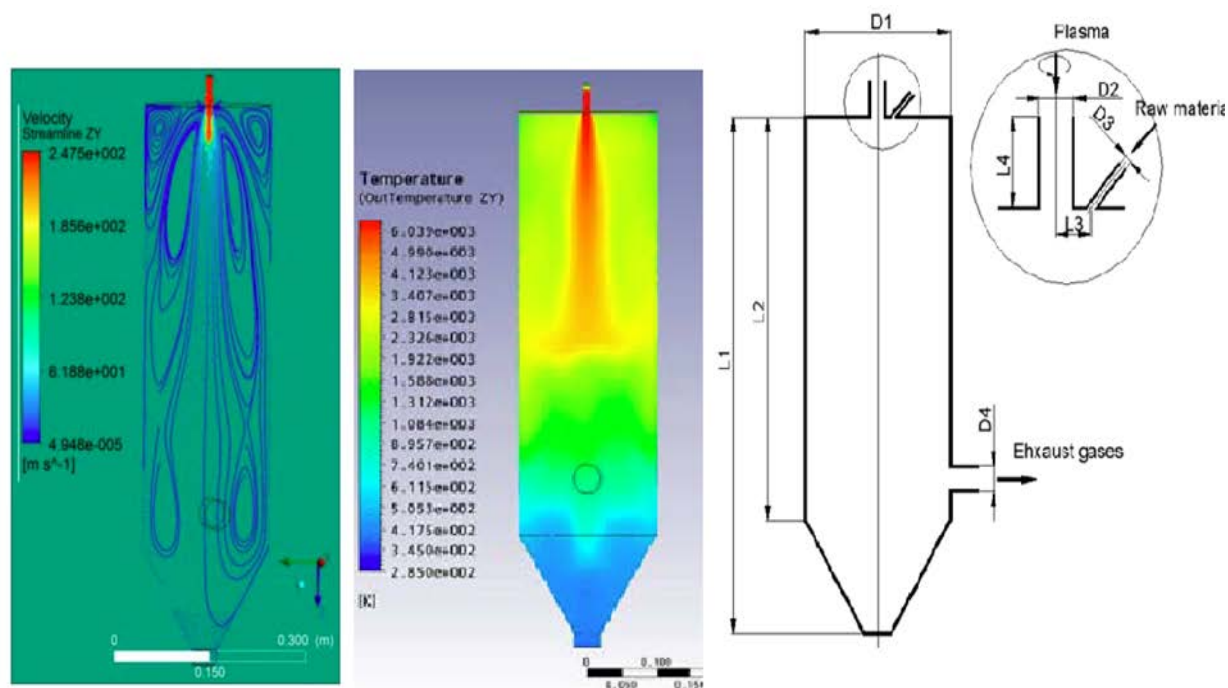


Рисунок 1.9 — Распределение линий тока и температуры в осевом сечении реактора [103].

### 1.3.2 Явления переноса массы при синтезе наночастиц

Перенос наночастиц в газовых потоках с осаждением на ограничивающие поток поверхности используется в многочисленных технических приложениях (газофазные методы получения наночастиц, очистка газов, формирование покрытий и др.), являясь предметом активных исследований [см., например, 104-112], чему в значительной степени способствует развитие нанотехнологий, особенно процессов получения наноразмерных частиц. Осаждение наночастиц, образовавшихся в результате химических реакций в высокотемпературных газовых потоках, лежит в основе процессов получения плотных и пористых объемных материалов и покрытий, в частности, при получении заготовок оптических волокон [113] (процессы MCVD — Modified Chemical Vapor Deposition, VAD — Vertical Axial Deposition, DND — Direct Nanoparticle Deposition). В процессах этого типа перенос наночастиц из потока на поверхность происходит в результате тер-

мофореза, а формирование структуры осажденного материала определяется спеканием наночастиц или их слиянием в жидком состоянии.

Основными механизмами переноса наночастиц из газа на поверхность являются термофорез — движение наночастиц в поле градиента температур и броуновская диффузия — движение наночастиц в результате столкновений со случайно перемещающимися газовыми молекулами [104]. Броуновская диффузия наночастиц всегда имеет место при наличии наночастиц в газовой среде, при этом ее характеристики зависят от размера наночастиц и их морфологии — агрегированности, а термофорез наночастиц может происходить только в неизотермических газодисперсных средах. Соотношение скоростей транспорта наночастиц по этим механизмам определяется совокупностью параметров газовой среды и свойств дисперсного материала. Помимо указанных механизмов транспорт наночастиц, взвешенных в среде, может происходить при наличии внешних полей, например, электрического, и соответствующее явление перемещения наночастиц носит название электрофореза [114].

Существенное влияние на транспорт наночастиц может оказывать турбулентность потока, которая обеспечивает перенос частиц в пристеночную область и определяет дополнительные механизмы осаждения частиц. Одним из таких механизмов является турбофорез — миграция инерционных частиц в неоднородном поле турбулентных пульсаций. В случае большой скорости течения этот механизм будет давать значительный вклад в транспорт наночастиц и осаждение на поверхностях [115, 116].

В сильно неизотермических газодисперсных системах, к которым относятся процессы получения наночастиц в термической плазме, термофорез может быть основным механизмом переноса частиц.

В общем случае сила термофореза может совпадать с направлением градиента температуры в среде, а также быть противоположной в зависимости от различных параметров системы. По сравнению с транспортом частиц в жидкости, где физика явления сравнительно изучена, явление термофореза в газах еще далеко от

достаточного понимания, несмотря на проводимые интенсивные теоретические и экспериментальные исследования в этом направлении. Неясности физической картины эффекта термофореза вызваны сложностью решения уравнений переноса Больцмана и трудностями в понимании взаимодействия атомов газовой среды и наночастиц. В газовой среде сила термофореза, действующая на взвешенную частицу, зависит от режима течения, который определяется числом Кнудсена  $K_n$ :

$$K_n = \frac{\lambda}{L}, \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега молекул газа,  $L$  — характерный размер частицы.

Теоретические исследования явления термофореза базируются на решении уравнений Больцмана, что является крайне трудной задачей для режима сплошной среды ( $K_n \ll 1$ ) и переходного режима ( $K_n \sim 1$ ), для которых распределение скорости газовых молекул влияет на движение частицы. Хотя ряд аналитических приближений был разработан на основе различных методов аппроксимации, создание теории для этих двух режимов далеко от завершения. Для свободномолекулярного режима ( $K_n \gg 1$ ) задача существенно упрощается, если предполагается, что присутствие частиц не влияет на распределение скоростей газовых молекул и их парные столкновения являются преобладающими. В этом случае может быть использован метод Чепмена-Энскога для разреженных неравновесных газов с целью получения выражения для определения силы термофореза.

Для свободномолекулярного режима долгое время полагалось, что сила термофореза противоположна по направлению градиента температуры, т.е. частица движется от высоких температур к низким, что названо положительным термофорезом. Для малых частиц это вытекает из уравнения Вальдмана [117] для силы термофореза, полученного исходя из кинетической теории газов. Вальдманом рассмотрен термофорез в приближении столкновений твердых сфер без учета неупругих столкновений и получена формула для расчета силы термофореза

$$F_T = -\frac{8}{15} \sqrt{\frac{2\pi m_g}{k_B T}} \kappa R^2 \nabla T, \quad (1.2)$$

где  $m_g$  — масса молекулы газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности газа,  $R$  — радиус частицы,  $T$  — температура.

Уравнение (1.2) подтверждено экспериментами в ряде работ и объясняет положительный термофорез для приближения соударения твердых сфер наличием большей кинетической энергией газовых молекул с «горячей» стороны частицы по сравнению с «холодной» стороной и, соответственно, передачей большего момента движения с «горячей» стороны. Из уравнения (1.2) следует, что наночастицы в газовой среде могут перемещаться только из зоны с высокой температуры в зону с более низкой температурой (положительный термофорез).

Для молекул или частиц с размерами молекул теория термодиффузии Чепмена-Энскога показывает, что они могут перемещаться от низких к высоким температурам (отрицательная термодиффузия). При уменьшении размера частицы от микро до молекулярного уровня существует некоторый критический размер, ниже которого становится возможным отрицательный термофорез, который лежит в наноразмерной области. Этот критический размер имеет важное значение для практических приложений, однако его определение представляет серьезные трудности в связи с тем, что он зависит от взаимодействия газовой молекулы–частица.

В работе [109] на основании теоретического подхода предложен критерий для определения перехода в отрицательный термофорез для условий свободномолекулярного режима переноса. Для практических приложений представлены условия перехода для общего вида потенциала взаимодействия газ-частица и температурные диапазоны существования отрицательного термофореза для ряда конкретных параметров этого потенциала.

В настоящее время уровень исследований позволяет проводить расчеты транспорта наночастиц в газовых потоках в режиме свободномолекулярного взаимодействия газ-частица, что отвечает условиям существования газодисперс-

ных систем в объеме реакторов в процессах получения нанопорошков в термической плазме. Однако, при непосредственно осаждении сформировавшихся наночастиц на охлаждаемую стенку реактора могут создаваться условия, отвечающие переходному режиму, что может затруднять проведение адекватных оценок транспорта наночастиц на поверхность реактора.

#### **1.4 Формулировка цели и задач исследования**

Как указывалось выше, формирование наночастиц в плазменных реакторах с ограниченным струйным течением происходит в результате конденсации из газовой фазы и неизбежно сопровождается осаждением полученных наночастиц на поверхностях реактора, ограничивающих высокотемпературный газодисперсный поток. Однако, вопросы локального тепло-массопереноса в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением при формировании слоя нанопорошков оставались за пределами выполненных к настоящему времени исследований, хотя они имеют крайне важное значение для осуществления направленного плазменного синтеза нанопорошков с заданными свойствами.

Таким образом, целью работы было поставлено 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 необходимо разрешить 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.



## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Установка плазмохимического синтеза

Для проведения исследований использовалась многоцелевая плазмохимическая установка [56], в которой формирование наночастиц металлов и их неорганических соединений основано на взаимодействии дисперсного или парообразного сырья со струей термической плазмы газа-реагента

Плазменная струя, генерируемая в электродуговом генераторе термической плазмы, истекает в объем реактора, который ограничен водоохлаждаемой цилиндрической поверхностью при соотношении диаметров сопла плазмотрона и реактора, превышающем 10. В плазменную струю на выходе из сопла плазмотрона вводится порошкообразное перерабатываемое сырье, которое испаряется и обеспечивает последующее образование паров целевого продукта. При распространении плазменной струи в объеме реактора происходит быстрое охлаждение высокотемпературного потока и при достижении температуры конденсации паров происходит формирование конденсированных продуктов в виде наночастиц. Образовавшиеся наночастицы осаждаются на поверхности реактора, ограничивающие высокотемпературный газодисперсный поток.

#### *2.1.1 Технические характеристики плазменной установки*

Технические характеристики установки представлены в таблице 2.1, а схема установки — на рис. 2.1.

Таблица 2.1 — Технические характеристики плазменной установки

Характеристика	Значение
Производительность по целевому продукту, кг/ч	до 1
Номинальная потребляемая мощность, кВт	25
Генератор плазмы	электродуговой плазмотрон
Плазмообразующие газы	азот, воздух, водород + азот, водород+аргон
Суммарный расход технологических газов, м <sup>3</sup> /ч	1—5
Вид исходного сырья	порошки с размером частиц менее 50 мкм, газы, жидкости
Расход воды для охлаждения узлов установки, м <sup>3</sup> /ч	0,5

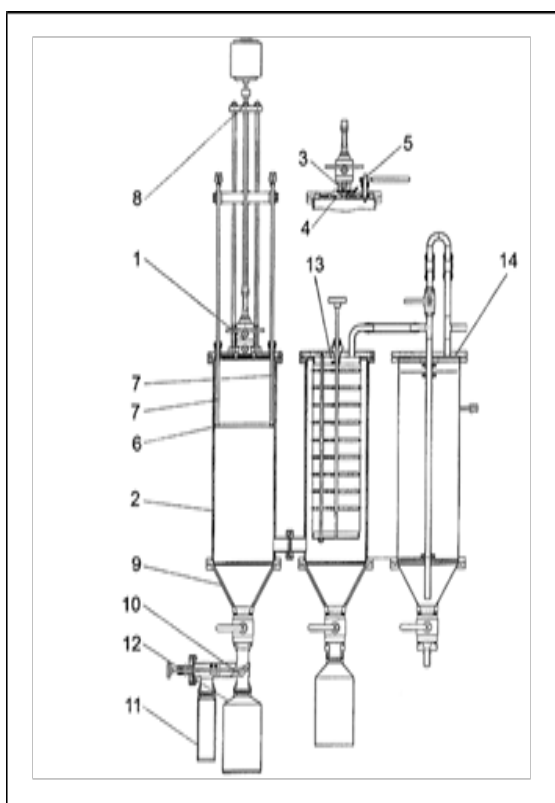


Рисунок 2.1 — Плазмохимическая установка ИМЕТ РАН.

### *2.1.1 Принцип работы плазменной установки*

Плазменная струя, генерируемая в электроразрядном генераторе термической плазмы (1), истекает в объем, который ограничен охлаждаемой цилиндрической поверхностью.

Истечение струи организовано при внезапном расширении плазменного потока с соотношением диаметров сопла плазмотрона и реактора, превышающем 10, и соответствует распространению неизотермической струи в ограниченном пространстве. В условиях такого течения плотность теплового потока от высокотемпературной струи на ограничивающую поверхность не является постоянной величиной и зависит от расстояния от места внезапного расширения потока, достигая максимального значения в окрестности точки присоединения струи к ограничивающей поверхности. В объеме ограничивающего струю канала от места истечения струи до точки присоединения образуется зона возвратного течения.

Проведение химических процессов, приводящих к образованию конденсированных продуктов, в плазменном реакторе с рассмотренным ограниченным струйным течением обеспечивает возможность получения целевого продукта в виде нанопорошков, имеющих размер частиц менее 100 нм, в результате снижения плотности теплового потока в слой осажденных наночастиц за счет увеличения площади поверхности осаждения при внезапном расширении потока. В плазменном потоке происходят химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта. Истечение плазменного потока при внезапном расширении канала в ограничивающий объем с охлаждаемой поверхностью обеспечивает быстрое охлаждение высокотемпературного потока. При охлаждении потока ниже температуры конденсации происходит формирование наноразмерных частиц в результате конденсации из газовой фазы. В процессе эволюции частиц от момента образования до переноса на поверхность реактора может происходить изменение их дисперсного, фазового и химического составов в результате столкновений частиц, их взаимодействия с газовой фазой и изменения температуры. Управление свойствами получаемых наночастиц обеспечивается за счет изменения различных

параметров синтеза - состава, энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов, размеров реактора. Формирование слоя наночастиц в плазменном реакторе рассматриваемой конфигурации происходит при изменяющемся по длине реактора массового потока наночастиц на поверхность осаждения, а также изменяющемся тепловом потоке на эту поверхность.

Перерабатываемое сырье в порошкообразном состоянии вводится в плазменную струю на входе в реактор. Выходы отверстий ввода расположены не в канале течения плазмы, а вынесены в плоскость верхней крышки реактора (3). Это решение позволяет исключить образование спеченных отложений на выходе каналов ввода сырья за счет значительного уменьшения теплового потока в эту зону по сравнению с расположением отверстий ввода сырья на поверхности канала течения плазмы.

На верхней крышке реактора располагается очиститель канала истечения потока плазмы (4, 5) в реактор от образующихся спеков отлагающего нанопорошка.

Реактор снабжен коническим днищем (9), к которому через затвор-переключатель (10) присоединяются два сборника получаемых продуктов (11, 12). Затвор-переключатель обеспечивает попеременное соединение этих сборников к объему реактора. Один сборник (11) соединяется с объемом реактора во время очистки верхней крышки реактора от спеков и является сборником некондиционного продукта. Другой сборник соединяется с объемом реактора во время очистки цилиндрической поверхности реактора от слоя осевшего нанопорошка и является сборником целевого продукта. Затвор-переключатель может быть выполнен в виде двухходового крана, задвижки или с использованием других решений.

Из реактора газодисперсный поток, содержащий нанопорошок, поступает на фильтр (13), где происходит разделение нанопорошка и газа. Если отходящий газ содержит вредные примеси, то предусматривается очистка газа в поглотителе (14).

## 2.2 Экспериментальный плазменный реактор

### 2.2.1 Секционированный реактор

Для проведения исследований распределения тепловых и массовых потоков на стенку реактора был спроектирован, изготовлен и установлен экспериментальный секционированный плазменный реактор (рис. 2.2). Реактор представляет из себя цилиндр с водоохлаждаемой поверхностью, диаметр которого равен 200 мм, а общая длина — 600 мм. Реактор состоит из 6 секций различной длины: по две секции высотой 70, 100 и 130 мм.

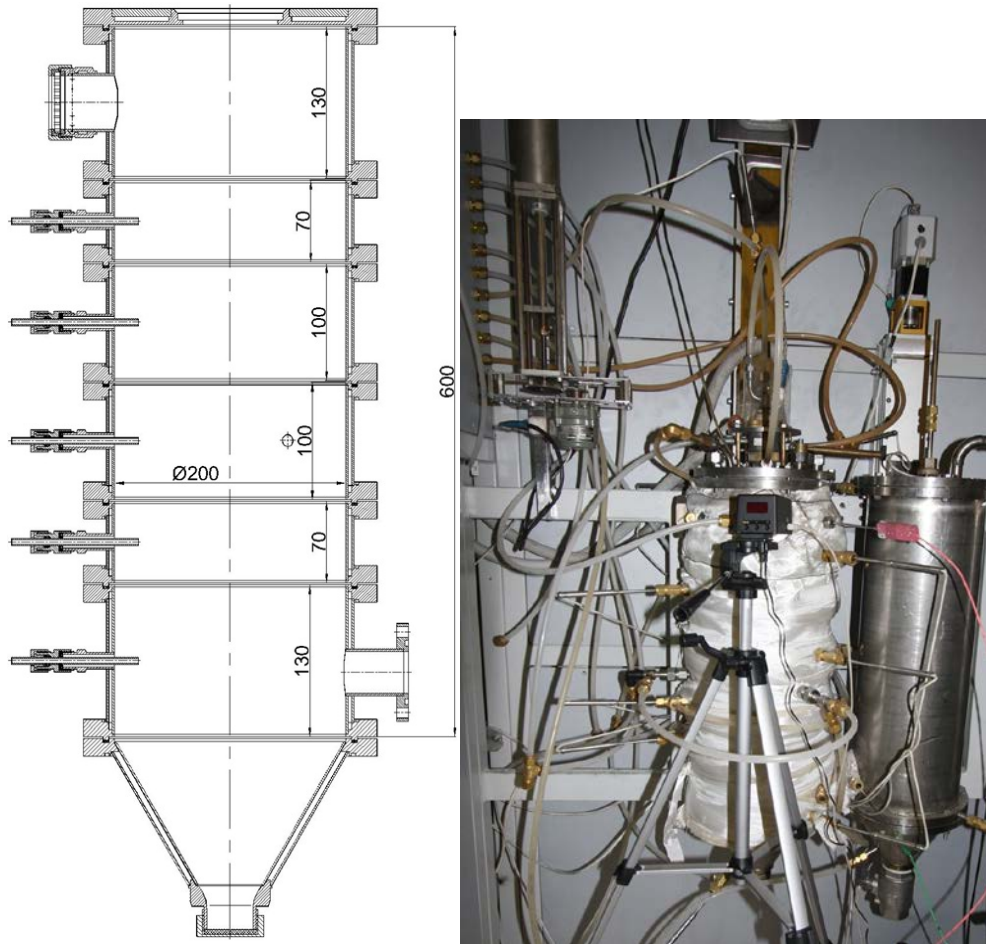


Рисунок 2.2 — секционированный плазменный реактор. А — схема реактора; Б — фотография установки ИМЕТ РАН со смонтированным секционированным реактором.

Секции реактора имеют отдельные контуры охлаждения, что позволяет проводить калориметрирование каждой отдельно взятой секции. В верхней секции предусмотрено смотровое окно с возможностью защиты стекла с помощью газовой завесы от частиц порошка, находящихся в объеме реактора. Так же в каждой секции предусмотрены штуцеры для установки термопар, отброников газовых проб, зондов для измерения толщины осажденного слоя или каких-либо других устройств.

### 2.2.2 Методика измерения температуры газа в объеме реактора

Для измерения температуры газа в объеме реактора в каждой секции были установлены нихросил-нисилловые термоэлектрические преобразователи (термопары). Таким образом, термопары были установлены на расстоянии 65, 165, 250, 350, 435 и 535 мм от точки выхода плазменной струи из сопла в объем реактора

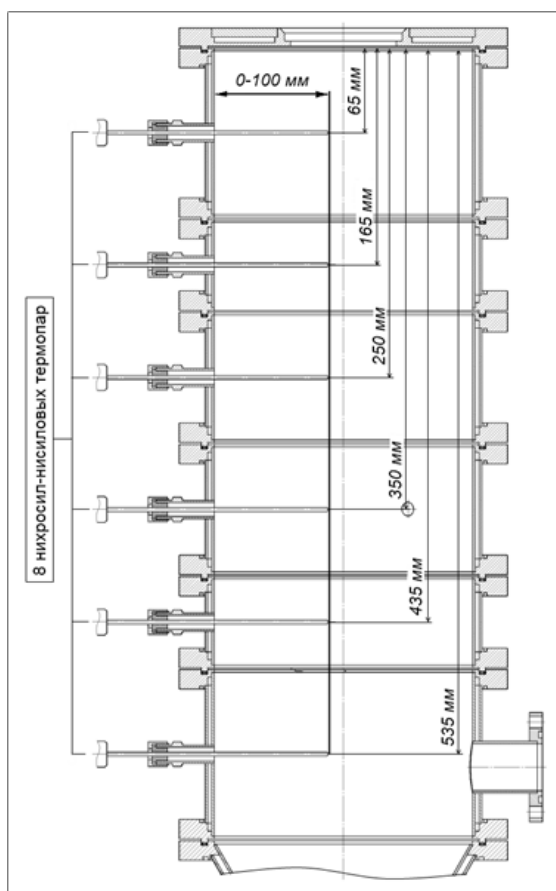


Рисунок 2.3 — Схема установки термопар в секциях секционированного реактора

(рис. 2.3). Термопары располагались в одной плоскости с осью выхода газа из реактора, расположенного в нижней (шестой) секции. В ходе проведения эксперимента параметры процесса фиксировались на определенных значениях и проводилось измерение температуры газа в точках на расстоянии 0..100 мм от стенки реактора с шагом в 10 мм, который обеспечивался заглублением термопары в объем реактора.

Значения методической погрешности для различных температур рабочей части термоприемника, обусловленной влиянием теплообмена излучением представлены в таблице 2.2 (см. Приложение

А).

Таблица 2.2 — Значения методической погрешности, обусловленной влиянием теплообмена излучением

Температура рабочей части термодатчика $t_T$ , °C	Значение погрешности $t_T - t_{ж}$ , °C	Реальная температура газа $t_{ж}$ , °C	Отклонение, %
400	-15,7	415,7	3,8
500	-31,0	531,0	5,8
600	-53,6	653,6	8,2
700	-85,5	785,5	10,9
800	-128,9	928,9	13,9
900	-186,3	1086,3	17,1
1000	-260,3	1260,3	20,7

Величина методической погрешности, обусловленной отводом тепла по термодатчику составляет не более 1°С для всего диапазона измеряемых температур и может быть проигнорирована.

### 2.2.3 Методика измерения и расчёта тепловых потоков

Для измерения значения теплового потока на стенку реактора проводилась фиксация значений объемного расхода охлаждающей воды и изменения её температуры после прохождения каждой секции.

Абсолютное значение плотности теплового потока выражается следующим образом:

$$q_h = \frac{W}{F\tau}, \quad (2.1)$$

где  $q_h$  — плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>,  $W$  — количество теплоты, переданное через поверхность секции, Дж;  $F$  — площадь поверхности, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — время, с.

Количество теплоты, переданное через поверхность секции  $W$  можно вычислить следующим образом:

$$W = Cm\Delta t,$$

где  $C = 4200$  Дж/(кг·°С) — удельная теплоёмкость охлаждающей жидкости (в данном случае, воды);  $m$  — масса нагретой воды, кг;  $\Delta t$  — разница между температурами воды на входе и выходе из секции, °С.

Выражая, массу нагретой воды через её плотность и объемный расход  $G_v$  [л/ч], и подставив полученные значения в формулу (2.1) получим формулу для расчёта теплового потока на стенку реактора через расход воды и изменение её температуры:

$$q_h = \frac{G_v \Delta t}{0,86F}, \quad (2.2)$$

#### 2.2.4 Методика измерения и расчёта массовых потоков

Для оценки распределения плотности массовых потоков на стенку реактора по окончании эксперимента порошок собирался отдельно с каждой секции и взвешивался. Исходя из известной массы собранного порошка и площади поверхности слоя рассчитывалась плотность массового потока на стенку реактора:

$$q_m = \frac{M_n}{F\tau}, \quad (2.3)$$

где  $q_m$  — плотность массового потока на стенку, кг/(м<sup>2</sup>·мин).



### 2.2.5 Методика измерения толщины слоя

Для оценки толщины осажденного слоя на стенку реактора порошка были разработаны и установлены в каждую секцию водоохлаждаемые зонды диаметром 10 мм. Зонды были установлены в каждой секции реактора таким образом, что поверхность осаждения зонда и поверхность стенки реактора находились в одинаковых условиях (рис. 2.4).

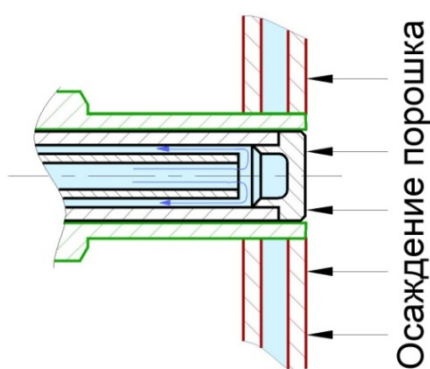


Рисунок 2.4 — Схема установки зонда для измерения толщины слоя осажденного порошка

По окончании экспериментов зонды извлекались без повреждения осажденного на них слоя порошка. Далее с помощью оптического микроскопа OLYMPUS CX-31P с установленной камерой и программного обеспечения INFINITY ANALYZE проводилась оценка толщины осажденного слоя. Для повышения точности результатов измерение толщины слоя проводилось минимум в трех точках для каждого зонда.

## 2.3 Аттестация полученных порошков

### 2.3.1 Измерение удельной поверхности полученных порошков

Удельная поверхность порошков измерялась с использованием анализатора удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000 (рис. 2.5).

Измерение удельной поверхности проводилось по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент-адсорбат сильнее, чем адсорбат-адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в на-

правления, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ) имеет вид

$$\frac{p/p_0}{a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C - 1)p/p_0}{a_m C}, \quad (2.4)$$

где  $p/p_0$  — отношение давления в системе к давлению конденсации,  $a$  — величина адсорбции,  $a_m$  — объем монослоя на поверхности адсорбента,  $C$  — отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.



Рисунок 2.5 — Анализатор удельной поверхности Micrometrics TriStar 3000

Основной практической целью применения метода БЭТ является нахождение площади поверхности порошковых образцов. Для этого получают экспериментальную зависимость адсорбции от давления при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляют величину  $i$ , затем, число молекул в монослое. Зная

площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости

Средний размер частиц получаемых порошков оценивался, исходя из значения удельной поверхности, по формуле:

$$\bar{\delta} = \frac{0,006}{\rho \cdot S_{уд}}, \text{ где} \quad (2.5)$$

$\rho$  — плотность материала порошка, кг/м<sup>3</sup>;

$S_{уд}$  — удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;

### 2.3.2 Рентгено-фазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ полученных нанопорошков осуществлялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с комплектом программного обеспечения PDXL. Условия съемки: излучение —  $\text{CuK}\alpha$  (напряжение на трубке 40 кВ, сила тока на трубке 40 мА), детектор — высокоскоростной детектор D/teX.

Рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (рис. 2.6) предназначен для стандартного рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов и позволяет: анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов и тонких пленок; управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера; работать с электронными базами данных рентгеновских спектров.



Рисунок 2.6 — Многофункциональный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV

### 2.3.3 Химический анализ порошков

Содержание общего углерода в порошках системы вольфрам-углерод определялось методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO», модель CS-400 (рис. 2.7).

Анализатор предназначен для экспресс-анализа содержания общего углерода и серы в черных, цветных металлах, сталях и сплавах и других неорганических материалах.

Принцип действия анализатора основан на сжигании навесок исследуемых образцов, помещаемых в специальные керамические тигли, в индукционной печи и последующем измерении содержания углерода в газообразном  $\text{CO}_2$  методом инфракрасной абсорбции.



Рисунок 2.7 — газоанализатор LECO CS-400

## 2.4 Погрешность измерительных приборов

В таблице 2.3 представлены погрешности измерительных приборов, используемых при контроле и управлении процессах плазменного синтеза.

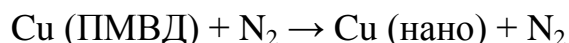
Таблица 2.3 — Погрешности измерительных приборов

Измеряемая величина	Прибор	Погрешность
Расход газа	Ротаметр газовый	2,5%
Давление газа	Манометр образцовый	0,25%
Расход охлаждающей жидкости	Ротаметр водяной	5%
Температура охлаждающей жидкости	Термометр сопротивления	0,5%
Температура охлаждающей жидкости	Измеритель температуры	0,5%
Температура газа	Термоэлектрический преобразователь	0,75%
Температура газа	Измеритель температуры	0,5%
Напряжение дуги	Мультиметр	1,2%
Ток дуги	Мультиметр	3%
Масса порошка	Весы	0,5%

## 2.5 Выбор объектов исследования

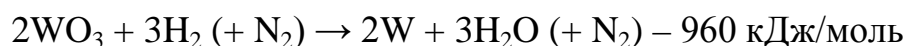
Объектами исследований будут наночастицы:

— меди Cu, получаемой при переконденсации дисперсной меди в азотной плазме;



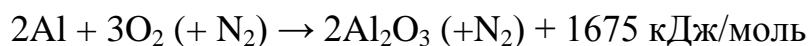
В данном случае отсутствуют какие-либо химические реакции, протекающие в процессе синтеза, следовательно, отсутствует и какой-либо тепловой эффект.

— вольфрама W, получаемые при восстановлении дисперсного триоксида вольфрама WO<sub>3</sub> в водородо-азотной плазме;



Протекающая в процессе синтеза химическая реакция восстановления вольфрама носит эндотермический характер с тепловым эффектом 960 кДж/моль.

— оксида алюминия  $Al_2O_3$ , получаемые окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме;



Протекающая в процессе синтеза химическая реакция окисления алюминия носит экзотермический характер с сильным тепловым эффектом равным 1675 кДж/моль.

— многокомпонентной композиции системы (W-C), получаемой при взаимодействии дисперсного триоксида вольфрама  $WO_3$  с метаном в водородо-азотной плазме.



Тепловой эффект химической реакции, протекающей при синтезе многокомпонентной системы W-C определить не представляется возможным по причине неизвестности точного конечного фазового и химического состава, получаемой смеси.

Таблица 2.4 — Значения температуры плавления исследуемых объектов

Объект	Температура плавления, °С
Медь Cu	1 083
Оксид алюминия $Al_2O_3$	2 044
Вольфрам W	3 422
Композиция вольфрам-углерод	—

В изучаемых объектах при воздействии теплового потока на слой осажденных наночастиц меди возможно изменение дисперсного состава в результате роста частиц, а для вольфрама — изменение дисперсного состава и содержания примесей кислорода, при этом исследуемые металлы имеют сильно различающиеся

температуры плавления (табл. 2.4). В слое наночастиц оксида алюминия возможен как рост частиц, так и изменение их фазового состава, а в слое наночастиц многокомпонентной композиции (W-C) возможно изменение дисперсного, фазового и химического составов вследствие роста частиц и протекания химических превращений.

Таким образом, разработана оригинальная методика и выбрана аппаратура для исследования распределения плотности тепловых и массовых потоков в плазмохимическом реакторе с ограниченным струйным течением при получении нанопорошков, обеспечивающая достоверность получаемых результатов.

### 3 ТЕПЛОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

#### 3.1 Незапыленный поток

Были проведены исследования распределения температур в объеме плазменного реактора и распределения плотностей тепловых потоков на стенку плазменного реактора. Эксперименты проводились в следующих диапазонах изменения параметров процесса:

Плазмообразующий газ	азот, азот-водородная смесь, (22 об. % $H_2$ )
Расход плазмообразующего газа	0,5–2,0 $nm^3/ч$
Тепловая мощность плазменного потока	7–12 кВт
Среднемассовая энтальпия струи	6,5–8 кВт·ч/ $nm^3$
Диаметр сопла плазмотрона	6, 10 мм

##### 3.1.1 Распределение температур в объеме реактора

На рисунке 3.1 приведены результаты экспериментов по определению распределения температур в объеме реактора. По оси абсцисс отложено расстояние от оси реактора до стенок секций, по оси ординат — длина реактора. Данные получены для следующих значений параметров процесса:

Электрическая мощность разряда	17 кВт;
Плазмообразующий газ	азот;
Расход плазмообразующего газа	1,6 $m^3/ч$ ;



Величина отклонения от истинной температуры, связанного с теплообменом излучением, составляет в данном случае от 8 (для 600°С) до 20% (для 1000°С). Погрешность измерения температуры, обусловленной отводом тепла по корпусу термопары, пренебрежимо мала (порядка 0,1%). Как видно из приведенных зависимостей температура газового потока вблизи стенки составляет порядка 600°С.

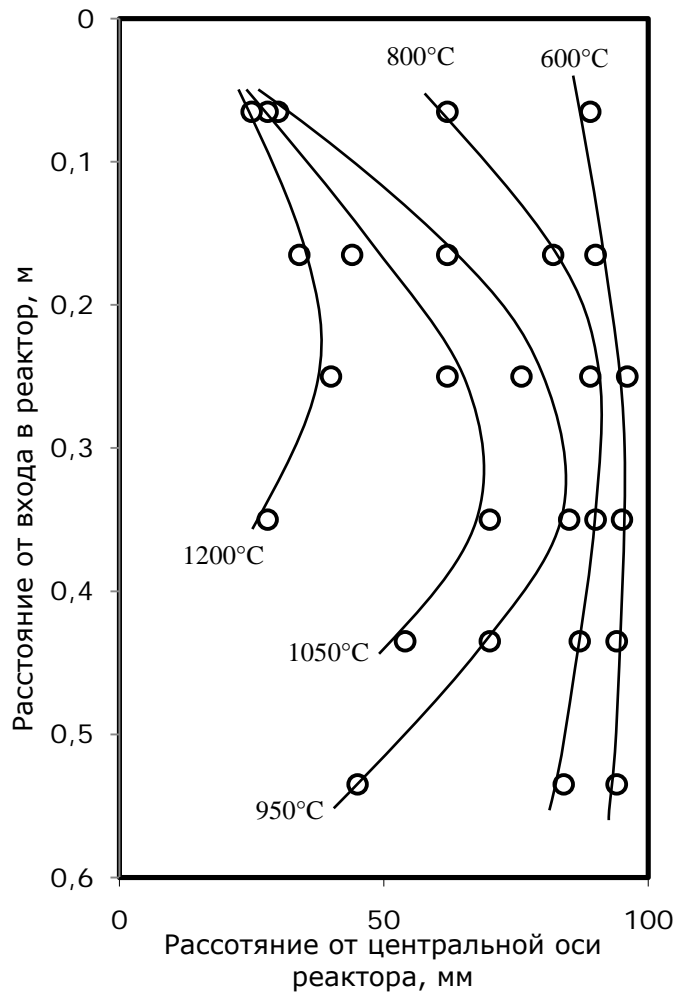


Рисунок 3.1 — распределение температур в объеме реактора.  
Точка (0,0) — точка истечения струи в объем реактора

Полученные данные по распределению температур соответствует современным представлениями о характере распространения плазменной струи в объеме реактора с ограниченным струйным течением. Так же можно отметить повышение температур в окрестности стенки реактора при приближении к точке присоединения плазменной струи к стенке реактора (300 мм от входа в реактор).

### 3.1.2 Распределение плотности теплового потока

Исследовано распределение плотности теплового потока на поверхность секций реактора при истечении плазменных потоков азота и водородно-азотной смеси для различных значений энтальпии и скорости истечения термической плазмы.

Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора носит немонотонный характер и имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора (рис. 3.2). Величина плотности теплового потока определяется тепловой мощностью плазменного потока на входе в реактор, а максимальное значение превышает до 2–2,5 раз плотность теплового потока на начальную и конечную секции реактора.

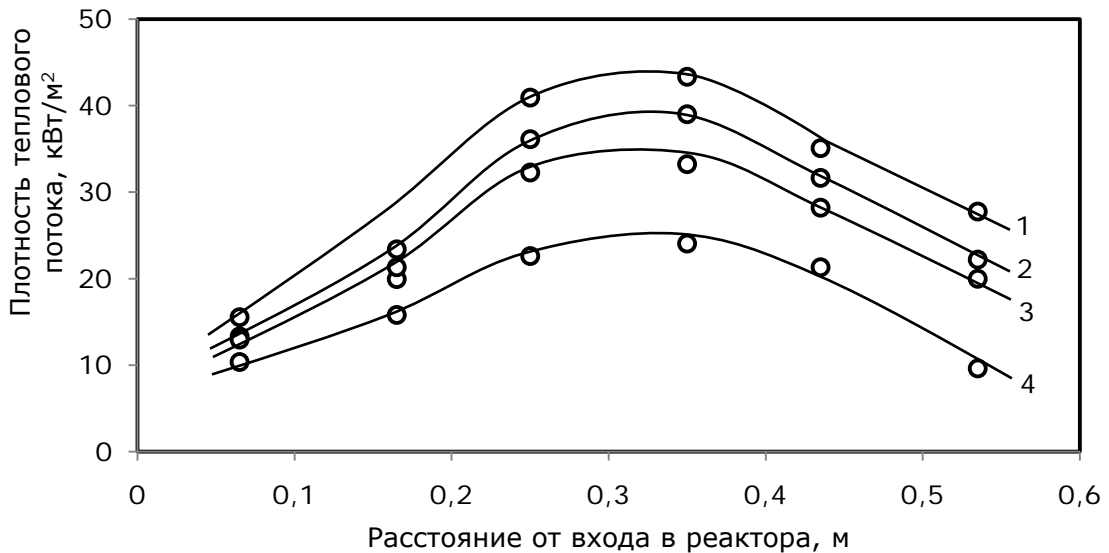


Рисунок 3.2 — Распределение плотности тепловых потоков на стенку реактора для различных значений расхода плазмообразующего газа ( $G_{nl}$ ) и энтальпии плазменной струи ( $H_{nl}$ ).

1 —  $G_{nl} = 1,7 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ;  $H_{nl} = 12,3 \text{ кВтч/нм}^3$ ; 2 —  $G_{nl} = 1,6 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ;  $H_{nl} = 10,4 \text{ кВтч/нм}^3$ ;  
 3 —  $G_{nl} = 1,2 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ;  $H_{nl} = 8,8 \text{ кВтч/нм}^3$ ; 4 —  $G_{nl} = 0,9 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ;  $H_{nl} = 6,7 \text{ кВтч/нм}^3$ ;

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.

Присутствие в азоте 22 объемных процента водорода практически не привело к изменению измеренных величин тепловых потоков в реакторе, так же как и в случае воздушной плазмы (рис. 3.3).

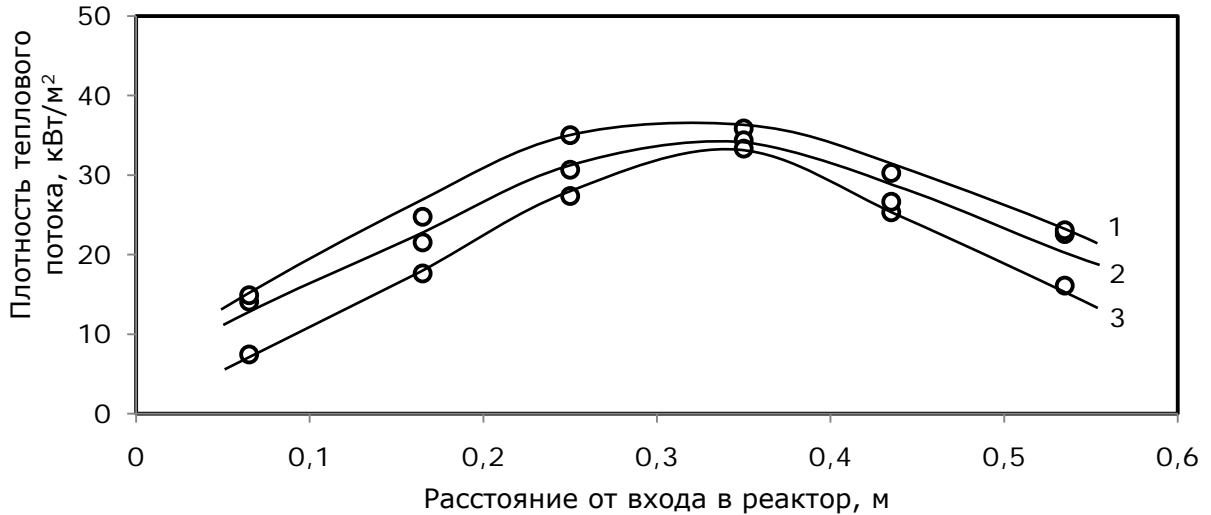


Рисунок 3.3 — Распределение плотности тепловых потоков на стенку реактора для различных составов плазмообразующего газа.  
1 — азотная плазма, 2 — азот-водородная плазма, 3 — воздушная плазма.

Уменьшение диаметра сопла плазмотрона с 10 до 6 мм привело к удалению от входа в реактор расположения зоны присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора и, соответственно, максимума теплового потока (рис. 3.4).

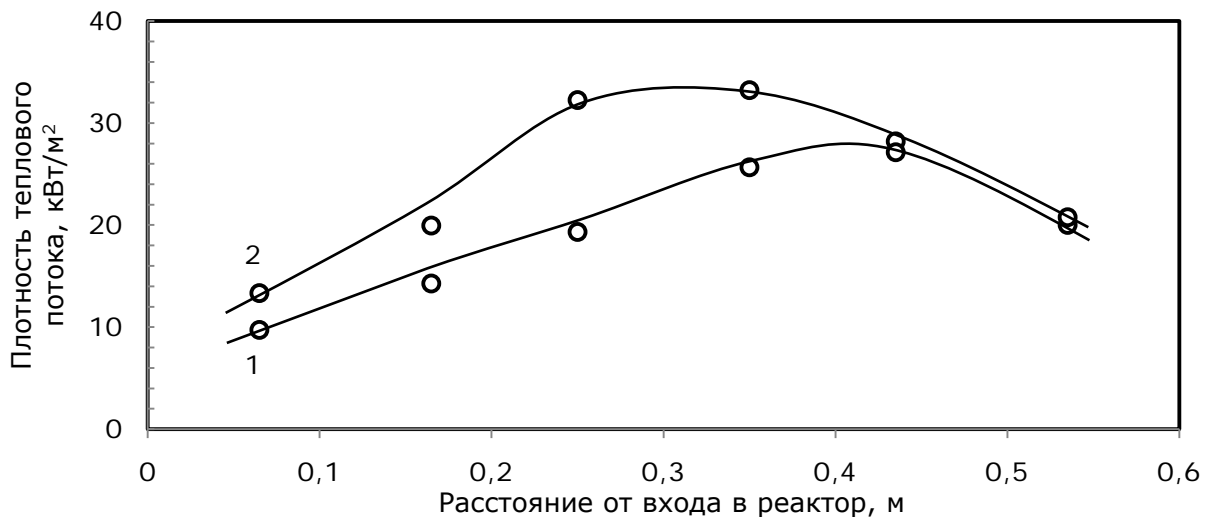


Рисунок 3.4 — Распределение плотности тепловых потоков на стенку реактора для различных диаметров сопла плазмотрона.  
1 — 6 мм ( $H_{пл} = 5,0 \text{ кВтч/нм}^3$ ); 2 — 10 мм ( $H_{пл} = 7,2 \text{ кВтч/нм}^3$ ).

Подобное смещение точки присоединения плазменной струи к стенке реактора обусловлено характером распространения плазменной струи при входе в

реактор. При увеличении диаметра истечения увеличивается и диаметр высокотемпературной области, что приводит к более раннему достижению размера равного расстоянию от оси плазменной струи до стенки реактора (рис. 3.5).

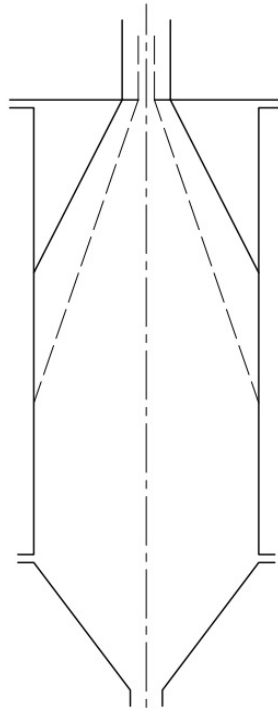


Рисунок 3.5 — Схема изменения характера распространения плазменной струи в объеме реактора при уменьшении диаметра истечения.

Таким образом, по результатам исследований установлено, плазменный реактор с ограниченным струйным течением характеризуется значительной неравномерностью распределения теплового потока на его поверхность. В области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора величина плотности теплового потока превышает более чем в два раза значения, характерные для областей прилежащих к входу и выходу из реактора. При этом протяженность области значений плотности теплового потока, составляющая не менее 80% от его максимума, оставляет приблизительно одну треть от общей длины реактора.

## 3.2 Запыленный поток

### 3.2.1 Распределение тепловых потоков при синтезе нанопорошков

Исследовано распределение плотности теплового потока на поверхность секций реактора при истечении газодисперсных плазменных потоков, в которых происходит формирование наночастиц меди, вольфрама и многокомпонентной композиции системы вольфрам-углерод.

Эксперименты выполнены в следующем диапазоне изменения параметров:

Плазмообразующий газ	воздух, азот, азотно-водородная смесь (20 об.% H <sub>2</sub> ),
Расход плазмообразующего газа	0,85–2 нм <sup>3</sup> /ч,
Диаметр сопла плазмотрона	10 мм,
Энтальпия плазменного потока на входе в реактор	3,6–8 кВт·ч/нм <sup>3</sup> ,
Тепловая мощность плазменного потока	6,6–12,3 кВт,
Расход дисперсного сырья	1,0–7,0 г/мин,
Продолжительность экспериментов	5–80 мин.

Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора при течении газодисперсного потока носит немонотонный характер, как и в случае газовой среды (рис. 3.6). Так же увеличивается величина теплового потока на начальные секции реактора, ограничивающих объем высокотемпературной зоны, в которой происходят химические превращения. Именно в этих зонах наибольшая разница между температурой газо-дисперсного объема и температурой стенки реактора, что обуславливает наибольший вклад термофореза в перенос частиц на стенку и увеличение теплового потока за счет осаждения горячих час-

тиц на стенку реактора. На рисунке 3.7 представлено сравнение характерных распределений тепловых потоков на стенку реактора, отнесенных к максимальному тепловому потоку, для случаев синтеза наночастиц металлов и нанокomпозиции вольфрам-углерод. Как видно из представленной зависимости, характер распределения сохраняется. Однако, можно отметить небольшое смещение максимума зависимости к началу реактора и возрастание с 40 и 60% до 60 и 85% соответственно регистрируемого теплового потока на начальных секциях реактора.

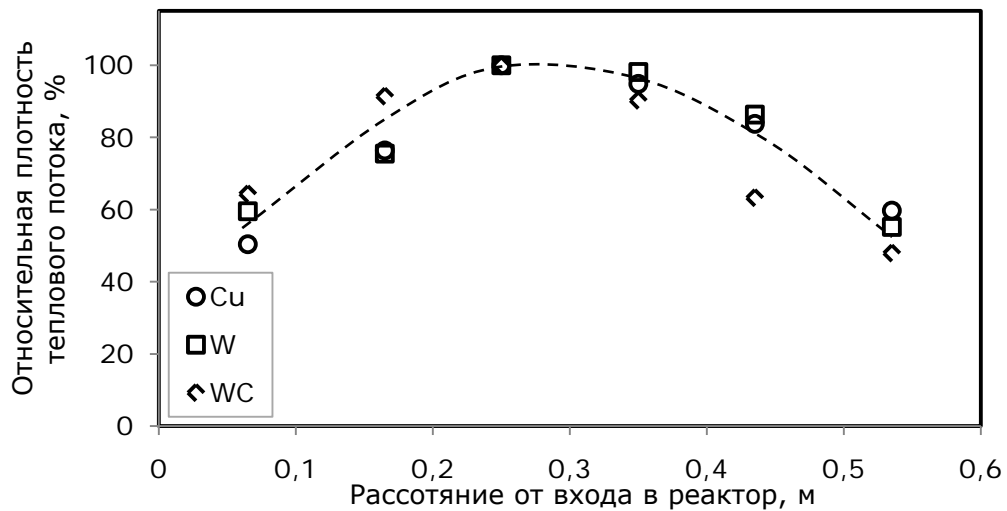


Рисунок 3.6 — Распределение характерных значений плотности тепловых потоков на стенку реактора, отнесенных к максимальному тепловому потоку на стенку в случае получения различных нанопорошков.

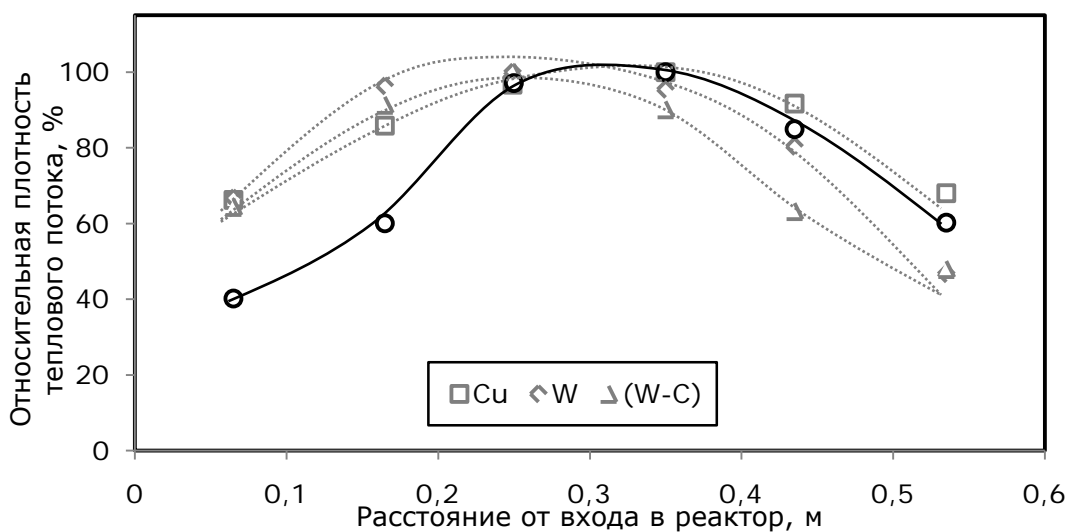


Рисунок 3.7 — Изменение распределения относительных тепловых потоков на стенку реактора в случае незапыленного потока в сравнении с распределениями плотности тепловых потоков при синтезе различных нанопорошков в объеме реактора.

При синтезе наночастиц металлов и нанокomпозиции вольфрам-углерод распределение имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора (что для всех случаев соответствует третьей секции для диаметра сопла равного 10 мм) и лежит в диапазоне от 15 до 43 кВт/м<sup>2</sup>. Максимальное значение теплового потока превышает до 1,5–3,0 раз плотность теплового потока на начальную и конечную секции реактора.

На рисунке 3.8 представлено уменьшение величины теплового потока при увеличении продолжительности синтеза на примере синтеза нанопорошка меди. Как видно из зависимости, максимальное значение теплового потока снижается с 37 до 30 кВт·ч/м<sup>2</sup> в результате осаждения на стенки реактора порядка 32 грамм нанопорошка.

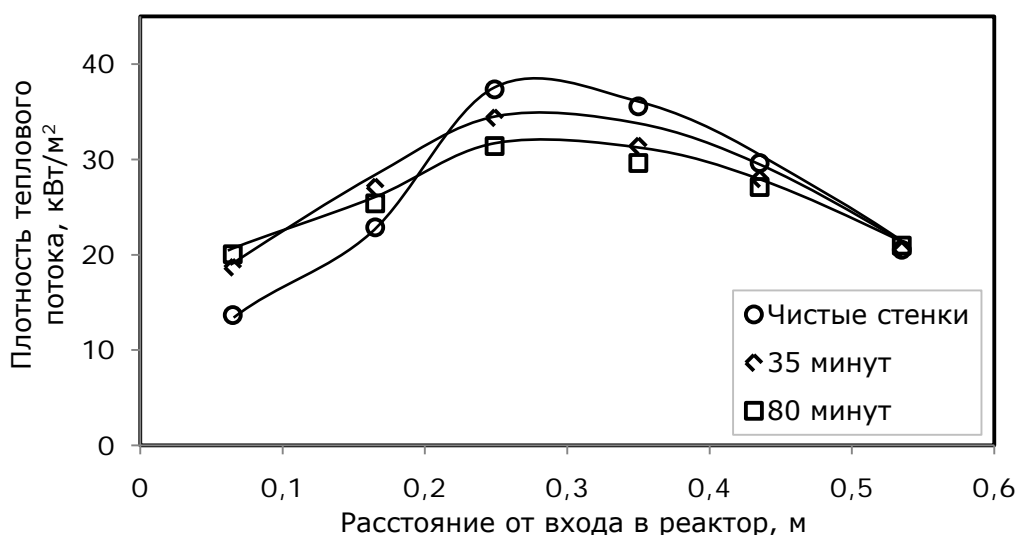


Рисунок 3.8 — Изменение распределения тепловых потоков на стенку реактора при синтезе нанопорошка меди при увеличении толщины слоя порошка: без осажденного порошка, после 35 минут синтеза (общая масса осажденного порошка — 15 г), после 80 минут синтеза (общая масса осажденного порошка — 32 г)

При увеличении продолжительности эксперимента для всех случаев так же было отмечено общее снижение величины регистрируемого теплового потока. Это может быть обусловлено увеличением общего термического сопротивления стенки реактора и слоя порошка с возрастанием толщины осажденного слоя. С ростом толщины слоя осажденных наночастиц увеличивается термическое сопротивление слоя, что приводит к снижению регистрируемого значения теплового потока на стенку реактора.

### 3.2.2 Особенности распределения при синтезе оксида алюминия

При синтезе нанопорошка оксида алюминия распределение плотности теплового потока имеет бимодальный характер (рис. 3.9), при этом абсолютный максимум распределения смещается к начальным секциям реактора, что обусловлено выделением значительного количества дополнительного тепла в результате экзотермической реакции окисления алюминия, протекающей в окрестности входа плазменной струи в реактор.

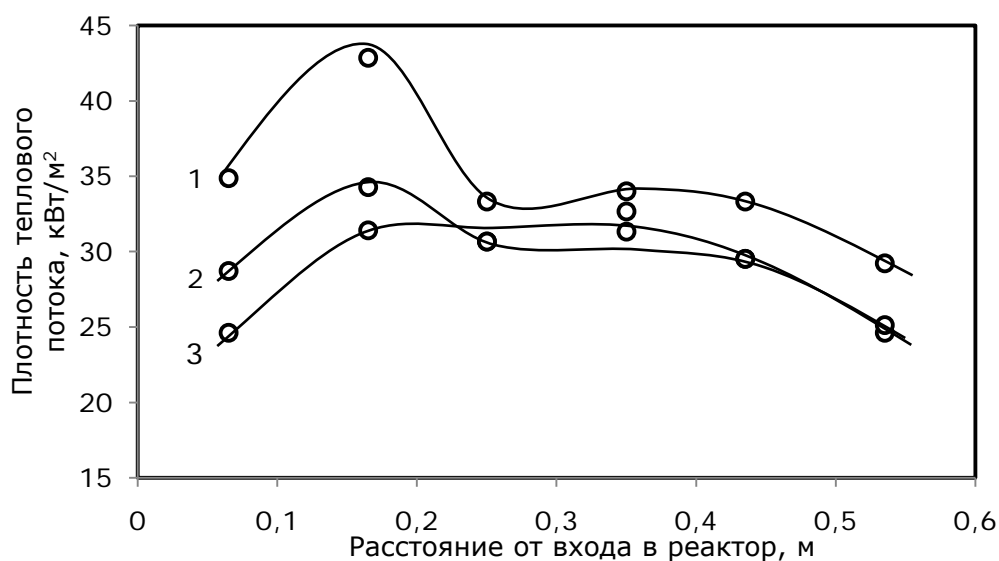


Рисунок 3.9 — Распределение плотности тепловых потоков на стенку реактора в случае синтеза оксида алюминия путём окисления дисперсного алюминия в потоке воздушной плазмы для различных значений расхода сырья  
1 — 7,3 г/мин; 2 — 3,6 г/мин; 3 — 1,8 г/мин

Дополнительная мощность, выделяющаяся в результате этой реакции, составляла приблизительно от 10 до 40 % от мощности, вводимой в реактор струей плазмы. Диапазон изменения локальной плотности теплового потока на стенку реактора в исследованных процессах синтеза нанопорошков составлял от 10 до 40 кВт/м<sup>2</sup>.



### 3.3 Выводы

Из экспериментов следует, что плазменный реактор с ограниченным струйным течением характеризуется значительной неравномерностью распределения теплового потока на его поверхность. В области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора величина плотности теплового потока превышает более чем в два раза значения, характерные для областей прилежащих к входу и выходу из реактора. При этом протяженность области значений плотности теплового потока, составляющей не менее 80% от его максимума, оставляет приблизительно одну треть от общей длины реактора.

При истечении плазменного потока из сопла диаметром 10 мм эта область расположена в средней части реактора, при уменьшении диаметра сопла до 6 мм область максимального теплового потока смещается ближе к выходному сечению реактора.

Тепловой характер химической реакции, протекающей в объеме реактора, может оказывать значительное влияние на распределение плотностей тепловых потоков на стенку реактора по его высоте.

С ростом толщины слоя осажденных наночастиц увеличивается термическое сопротивление слоя, что приводит к снижению теплового потока на стенку реактора.

В области максимального теплового потока в наибольшей степени могут протекать процессы агрегирования и спекания наноразмерных частиц, составляющих осажденный слой.

## 4 МАССОВЫЕ ПОТОКИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКА ОТ ЗОНЫ ОСАЖДЕНИЯ.

### 4.1 Термодинамический анализ

Проведению экспериментальной работы предшествовало проведение расчётов термодинамического равновесия для процессов синтеза нанопорошков системы W-C, как объекта с наиболее разнообразным фазовым составом и наличием возможности его изменения в процессе синтеза, с использованием программного комплекса TEPRA с соответствующей базой термодинамических свойств компонентов[119].

Выполнены расчеты равновесных составов продуктов взаимодействия вольфрама с парами воды в присутствии водорода  $W + 3H_2O + x H_2$  (для значений  $x = 0; 3; 9; 21$ ) в интервале температур 300–1500 К с шагом 50 К и общем давлении 0,1 МПа.

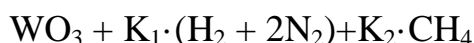
Соотношения начальных компонентов соответствуют брутто-реакциям восстановления триоксида вольфрама водородом  $WO_3 + 3y H_2$  при стехиометрическом соотношении, а также при избытке водорода  $y = 2; 4$  и  $8$ .

В результате расчетов установлено, что равновесное взаимодействие вольфрама с парами воды с образованием диоксида вольфрама  $WO_2$  происходит при температурах ниже 1350, 1050 и 900 К при избытках водорода 2; 4 и 8 соответственно. Увеличение избытка восстановителя снижает или минимальную температуру, при которой достигается полное восстановление исходного триоксида вольфрама или максимальную температуру, при которой происходит обратное окисление восстановленного металла парами воды.

Полученные значения температуры могут рассматриваться в качестве оценки допустимого значения температуры в слое порошка вольфрама, осаждающегося

на стенке плазменного реактора при проведении восстановительного процесса, при которой не будет происходить окисление полученного металла с газообразными продуктами реакции — парами воды.

Для оценки влияния концентрации исходных реагентов и температуры процесса на химический и фазовый состав получаемой композиции вольфрам-углерод были проведены термодинамические расчеты равновесных составов системы W-O-C-H-N применительно к синтезу карбида вольфрама из триоксида вольфрама и метана в плазменном потоке смеси водород-азот:



$K_1$  — коэффициент избытка восстановителя ( $\text{H}_2$ ) по отношению к стехиометрическому, моль  $\text{H}_2$ /моль O;

$K_2$  — коэффициент избытка карбидизатора ( $\text{CH}_4$ ) по отношению к стехиометрическому, моль C /моль W;

Составы исходных реагентов, для которых были выполнены расчеты в диапазоне 400–4000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа, определялись следующими значениями коэффициентов  $K_1 = 1; 2; 5; 10$ ,  $K_2 = 1; 2; 5; 10$ .

Равновесные составы рассчитывались с учетом образования следующих компонентов:

в газовой фазе:  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , OH, C, H, O, W, WO,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_2\text{O}_6$ ,  $\text{W}_3\text{O}_9$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{WO}_2\text{H}$ ,  $\text{WO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{WO}_4\text{H}_2$ ;

в конденсированных фазах: W,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ , WC,  $\text{W}_2\text{C}$ , C.

Из расчетов равновесных составов следует, что в рассмотренной системе в равновесных условиях может быть получен монокарбид вольфрама WC со 100 процентным выходом по вольфраму, но максимальный выход монокарбида вольфрама WC обеспечивается при значительных избытках восстановителя по отношению к стехиометрически необходимому.

Полное превращение вольфрама в карбид вольфрама может достигаться в диапазоне температуры от 800 до 3000..3700 К в зависимости от избытка восстановителя и карбидизатора.

В результате термодинамических расчетов определены теоретические возможности фазовых превращений в осажденных нанопорошках W-C и значения температур, при достижении которых в осаждённом порошке возможно протекание процессов фазовых превращений.

#### **4.2 Изменение свойств нанопорошков при повышенных температурах**

Была проведена серия экспериментов, направленная на изучение влияния повышенных температур на эволюцию полученных нанопорошков.

Исследовано поведение при термообработке в водороде нанопорошков вольфрама, полученных восстановлением порошка триоксида вольфрама  $WO_3$  в водородно-азотной плазме в реакторе с ограниченным струйным течением. Удельная поверхность исходного нанопорошка вольфрама составляла  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру частиц на уровне 60 нм.

Установлено, что при временах термообработки 30 и 60 минут уже при  $600^\circ\text{C}$  происходит увеличение среднего размера частиц на 15–25 %, а при температуре  $1000^\circ\text{C}$  средний размер частиц возрастает на порядок (рис. 4.1).

Из результатов экспериментов следует, что даже при относительно низких температурах ( $T/T_{\text{пл}} = 0,18$ ) происходит рост наночастиц вольфрама, а при  $T/T_{\text{пл}} = 0,25$  порошок уже не является наноразмерным. Температуру  $600^\circ\text{C}$  можно рассматривать как предельно допустимую в слое нанопорошка вольфрама, формирующегося на поверхности плазменного реактора.

Было проведено аналогичное исследование поведения нанопорошка меди, полученного ранее в результате переконденсации порошка меди в азотной плазме, при термообработке в водороде и вакууме (рис. 4.2).

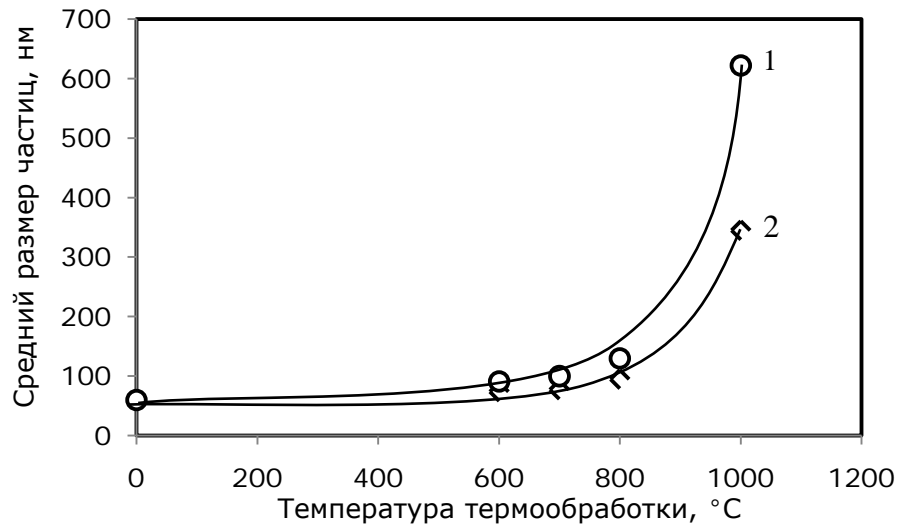


Рисунок 4.1 — Изменение среднего размера частиц порошка вольфрама при термообработке для различной длительности.  
1 — 60 минут, 2 — 30 минут.

Нанопорошок, подвергнутый термообработке, содержал на уровне 4 массовых % кислорода, а на рентгеновской дифрактограмме порошка присутствовали очень слабые линии оксида меди. Кислород внесен в медь вследствие контакта с воздухом при выгрузке нанопорошка из реактора и присутствует в виде оксидной пленки на поверхности частиц.

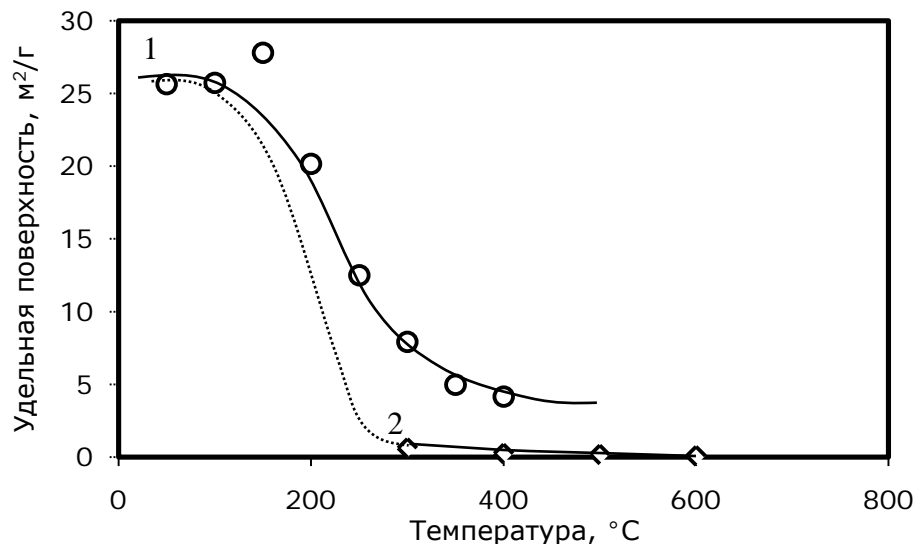


Рисунок 4.2 — Изменение значения удельной поверхности нанопорошка меди в результате термообработки.  
1 — в вакууме, 2 — в водороде.

Термообработка проводилась в токе водорода в течение 30 мин в диапазоне температур 300–600°C, а также при температурах 100–400°C в вакууме порядка 0,01 мм рт. ст. Исходный нанопорошок имел удельную поверхность 26 м<sup>2</sup>/г, соответствующую среднему размеру частиц 26 нм. Скорость нагрева — 10°C/мин, охлаждение порошка после обработки в водороде проходило на воздухе, после обработки в вакууме — вместе с печью.

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. При термообработке в вакууме увеличение размера частиц начинается с 200°C, средний размер наночастиц меди при этом составляет 33 нм. Увеличение температуры термообработки до 300°C и 400°C приводит к росту среднего размера частиц до 85 нм и 160 нм соответственно. Микрофотографии исходного нанопорошка и порошка с удельной поверхностью  $S_{y\delta} = 4,5 \text{ м}^2/\text{г}$  представлены на рисунке 4.3.

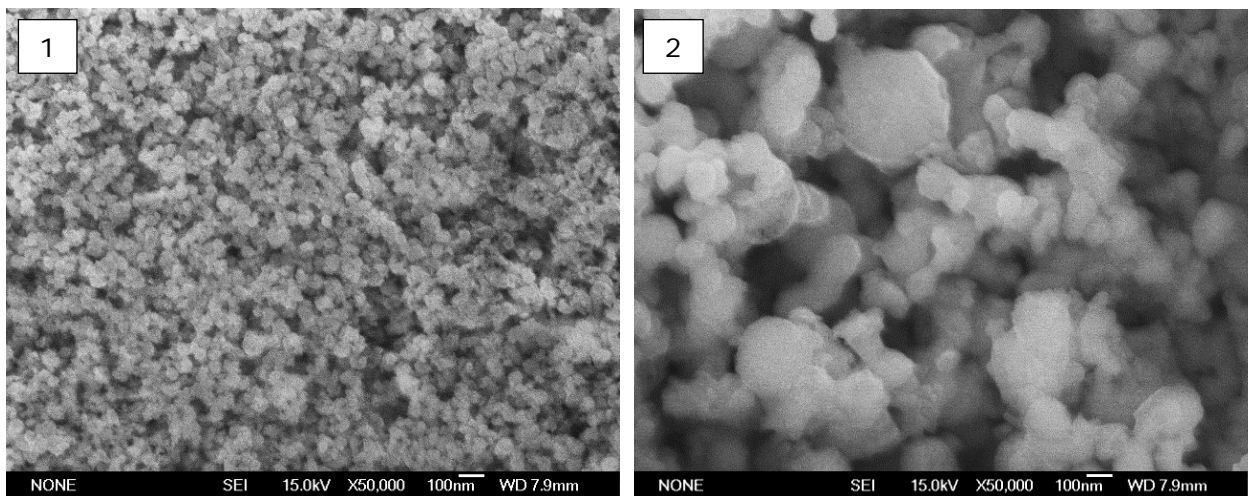


Рисунок 4.3 — SEM микрофотографии порошков меди.

- 1 —  $S_{y\delta} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 26 нм;  
 2 —  $S_{y\delta} = 4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 150 нм.

Как было указано выше, в подвергнутому термообработке нанопорошке меди, на поверхности частиц присутствовала оксидная пленка. Оксиды меди имеют более высокую температуру плавления по сравнению с металлической медью. При термообработке в вакууме эта пленка сохраняется и препятствует слиянию

наночастиц, в то время как в условиях термообработки в водороде эта пленка восстанавливается до металла и металлические частицы коагулируют.

Таким образом, температура, при которой будет происходить слияние наночастиц меди в формирующемся слое, будет определяться не только температурой, но и составом газовой среды.

Термообработка нанопорошка оксида алюминия, полученного методом плазменного синтеза при окислении дисперсного алюминия в воздушной плазме, проводилась на воздухе в течение 2 часов. Величина удельной поверхности исследуемых порошков составляла  $26 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру частиц 60 нм (рис. 4.4, 1). Температура обработки лежала в диапазоне от 200 до  $1300^\circ\text{C}$  (рис. 4.5). Нанопорошки являются смесью метастабильных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в которой отсутствует  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Основной метастабильной формой, присутствующей в данной смеси является  $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наряду с  $\delta^*$ -формой в синтезированных порошках присутствуют  $\theta$ -форма,  $\delta$ -форма с тетрагональной симметрией и, возможно,  $\gamma$ -форма с кубической симметрией.

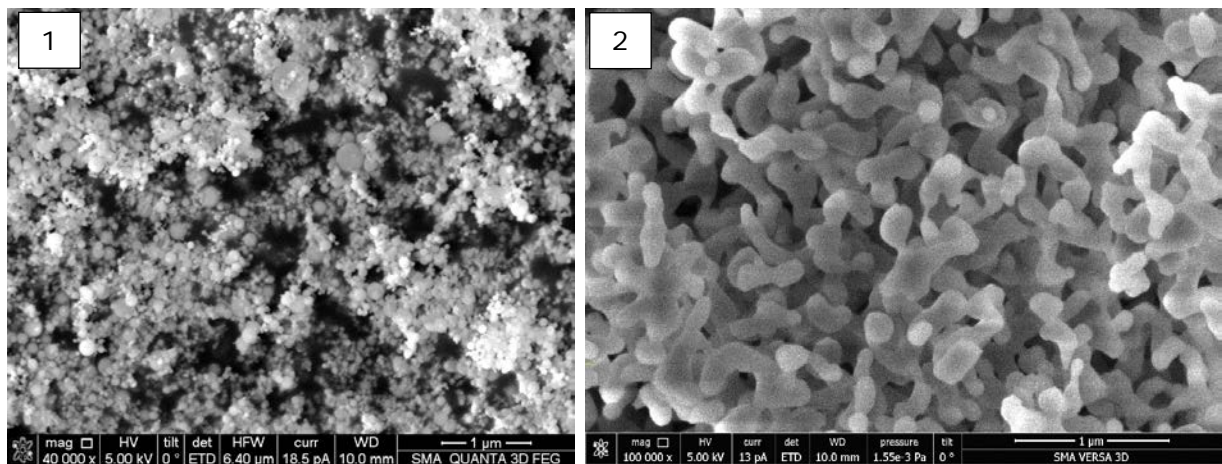


Рисунок 4.4 — SEM микрофотографии порошков оксида алюминия

- 1 —  $S_{y\delta} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 60 нм;  
 2 —  $S_{y\delta} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 260 нм.

Установлено, что заметное изменение значения удельной поверхности нанопорошка оксида алюминия начинается при превышении температуры обработки значения в  $1000^\circ\text{C}$ . При переходе порога в  $1200^\circ\text{C}$  начинается резкое возрастание среднего размера наночастиц оксида алюминия: с 71 нм для  $1000^\circ\text{C}$  до 260 нм при температуре  $1300^\circ\text{C}$  (рис. 4.4, 2). Стоит так же отметить, что по результатам рент-

гено-фазового анализа обработанного нанопорошка установлено, что начиная с температуры  $1000^{\circ}\text{C}$  начинает проходить образование метастабильной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Доля альфа-фазы оксида алюминия в нанопорошке, обработанном при температуре  $1230^{\circ}\text{C}$ , составляет 52%. Для порошка, прошедшего обработку при  $1300^{\circ}\text{C}$  это значение составляет уже 96%. Таким образом, для образования фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  необходимы не только высокие температуры, превышающие  $1000^{\circ}\text{C}$ , но и продолжительное время.

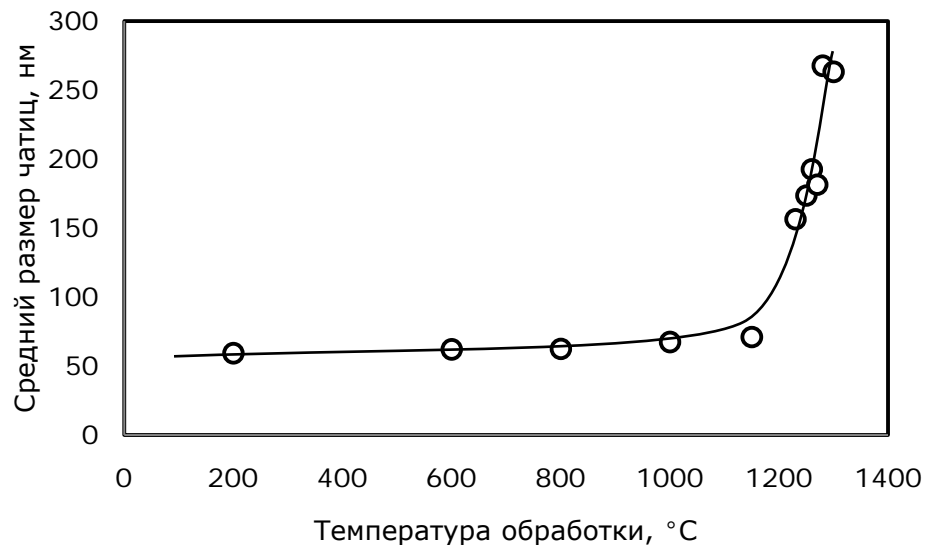


Рисунок 4.5 — Изменение среднего размера частиц нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при термообработке на воздухе

Термообработка нанопорошка системы W-C, полученного методом плазменного синтеза при взаимодействии дисперсного оксида вольфрама  $\text{WO}_3$  с метаном в водород-азотной плазме, проводилась в водороде в течение 3 часов. Величина удельной поверхности исследуемых порошков составляла 40 и  $21 \text{ м}^2/\text{г}$ . Температура обработки лежала в диапазоне от  $300$  до  $1150^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.6, рис. 4.7). Исходные нанопорошки по данным физико-химических анализов состояли из смеси фаз W,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\beta\text{-WC}$  ( $\text{WC}_{(1-x)}$ ),  $\alpha\text{-WC}$ , C с преобладанием фаз W,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\beta\text{-WC}$ .



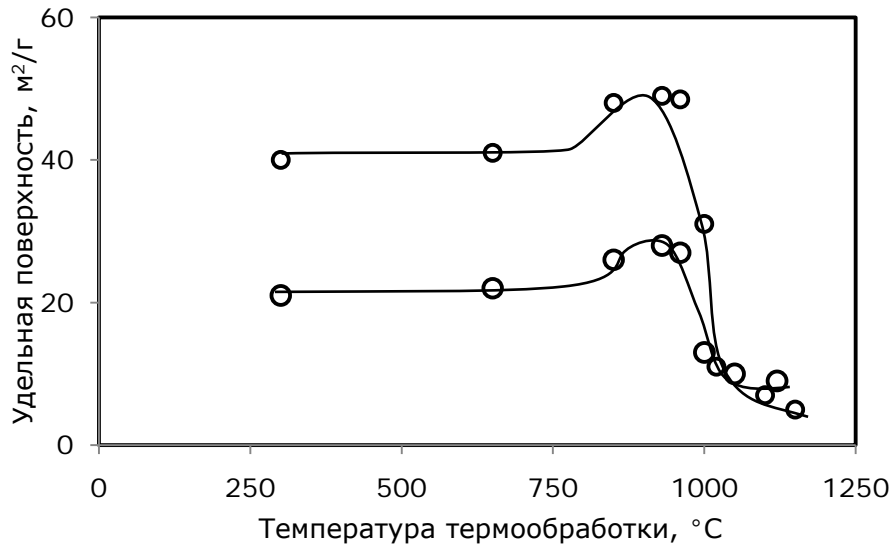


Рисунок 4.6 — Изменение удельной поверхности нанопорошка системы W-C при термообработке.

Изучение поведения нанопорошков системы W-C при нагреве в водороде показало, что до температуры 200°С фиксируется выделение небольшого количества

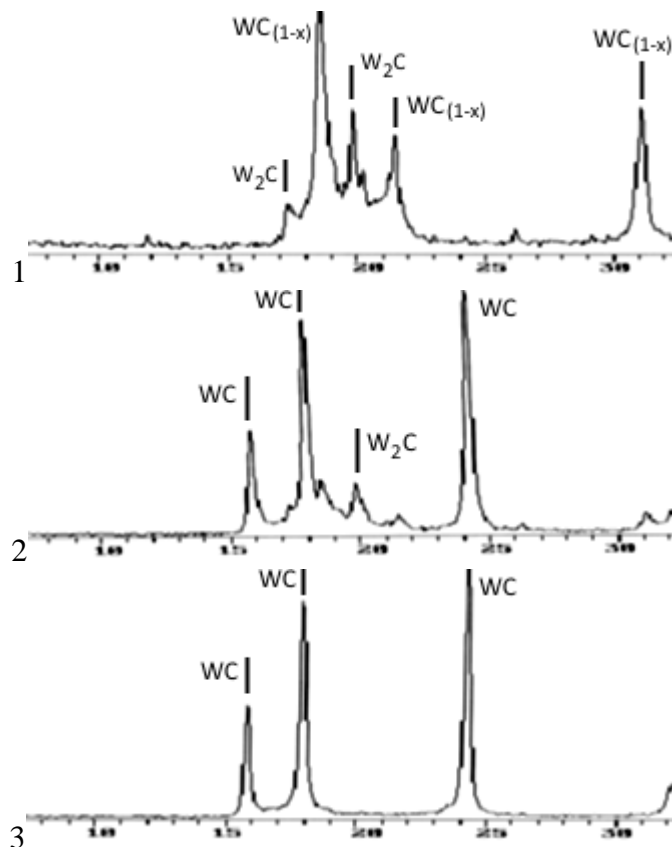


Рисунок 4.7 — Рентгеновские дифрактограммы в диапазоне  $2\theta = 4.35^\circ$  нанопорошка системы W-C до термообработки (1), после термообработки при температуре 950°С (2) и 1050°С (3).

ва влаги. При температуре 600..700°C происходит водородное восстановление остатков оксидов, являющихся результатом неполной переработки исходного сырья.

В результате проведённых анализов установлено, что при достижении температурой значений порядка 850°C начинаются процессы образования монокарбида вольфрама.

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.

### 4.3 Распределение плотности массового потока

Исследования распределения плотности массовых потоков на стенку плазменного реактора с ограниченным струйным течением проводились в следующем диапазоне изменения параметров процесса:

Энтальпия плазменной струи	5,0–7,5 кВт·ч/нм <sup>3</sup>
Вводимая мощность	15–20 кВт
Плазмообразующий газ	азот, азот-водородная смесь, воздух
Расход плазмообразующего газа	1,3–1,8 нм <sup>3</sup> /ч
Расход дисперсного сырья	0,5–5 г/мин
Диаметр сопла плазмотрона	10 мм
Продолжительность процесса	10–80 мин

В результате проведенных работ, установлено, что распределение плотности массовых потоков на стенку плазменного реактора имеет экстремальный характер с максимумом в области присоединения плазменной струи к стенкам реактора, что коррелирует с полученными распределениями плотностей тепловых потоков. Так, например, для случая получения нанопорошка меди перекомденсацией порошка ПМВД-4 в азотной плазме максимальное значение массового потока на стенку реактора соответствует центральным секциям и составляет 5,6–6,1 г/(м<sup>2</sup>·мин) и 2,3–2,7 г/(м<sup>2</sup>·мин) для расхода сырья 2,9 г/мин и 0,7 г/мин соответственно (рис.4.8, а).

Схожие зависимости для величины массового потока так же были получены для случаев синтеза нанопорошков вольфрама и наокомпозиции системы вольфрам-углерод (рис. 4.8, б, в).

Как видно из полученных распределений максимум плотности массового потока на стенку плазменного реактора приходится на область присоединения плаз-

менной струи к стенке и до 2–2,5 раз превосходит минимальные значения массового потока, соответствующие начальным и конечным секциям реактора.

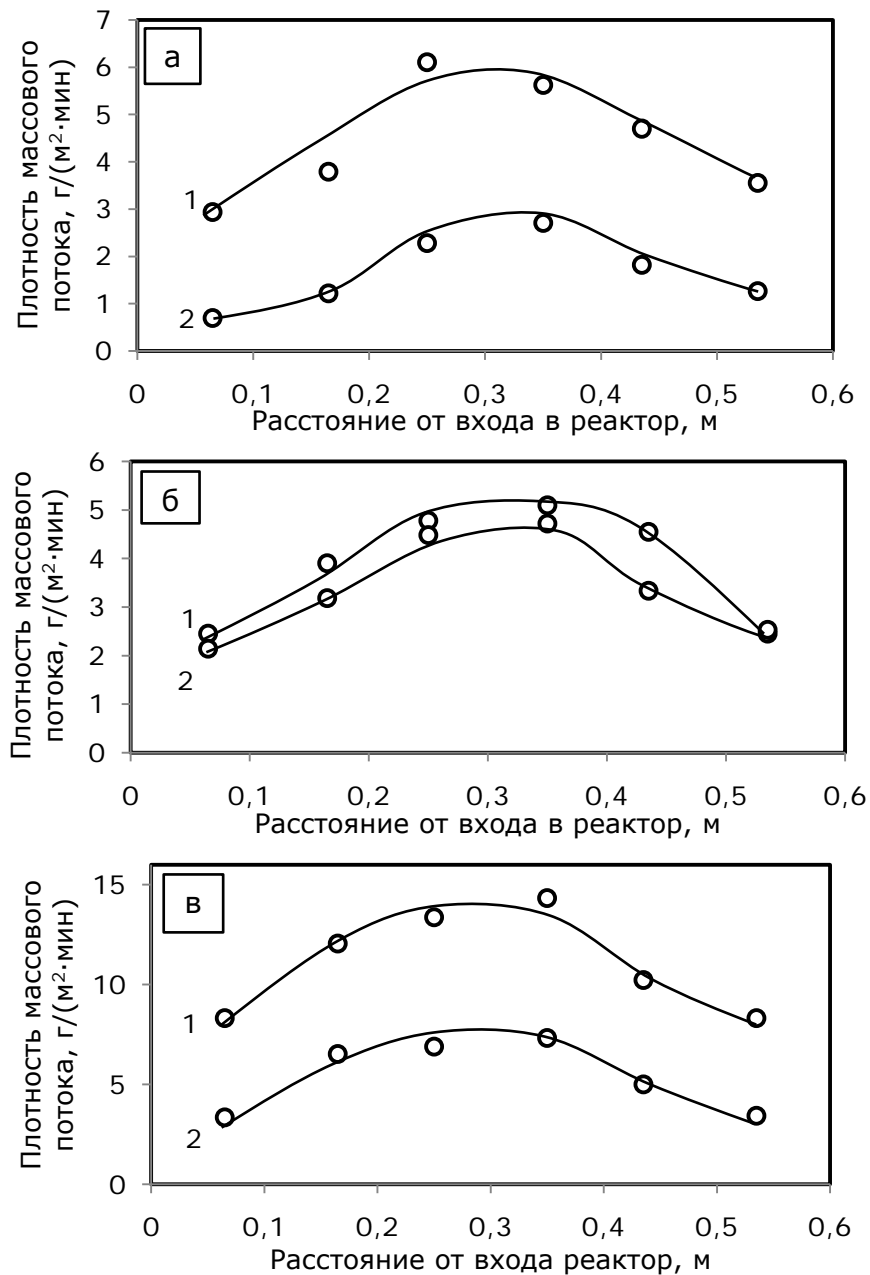


Рисунок 4.8 — Распределение плотности массовых потоков на стенку реактора при синтезе нанопорошков для различных расходов сырья:

- а — меди (1 — 2,9 г/мин, 2 — 0,9 г/мин),  
 б — вольфрама (1 — 2,7 г/мин, 2 — 1,5 г/мин),  
 в — системы W-C (1 — 7 г/мин, 2 — 3,5 г/мин).

Наличие максимума плотности массового потока наночастиц в окрестности точки присоединения газодисперсного потока может быть объяснено существованием в этой зоне максимальных значений турбулентных пульсаций параметров

потока, обеспечивающих увеличение скорости турбулентного переноса частиц к стенке реактора

Примечательно, что бимодальный характер распределения тепловых потоков при синтезе нанопорошков алюминия путём окисления дисперсного алюминия в воздушной плазме не оказывает заметного влияния на распределение плотности массовых потоков частиц на стенку реактора.

В результате проведения экспериментов установлено, что распределение плотности массовых потоков при синтезе нанопорошков оксида алюминия имеет экстремальный характер с максимумом в центральной области реактора (рис. 4.9). Максимальное значение плотности массового потока составляет  $32,6 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  и  $10,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  для расходов исходного сырья на уровне  $7,3 \text{ г}/\text{мин}$  и  $1,8 \text{ г}/\text{мин}$ , соответственно. Максимальные значения превышают значения, характерные для начальной и конечной секций реактора, в  $1,5\text{--}2$  раза.

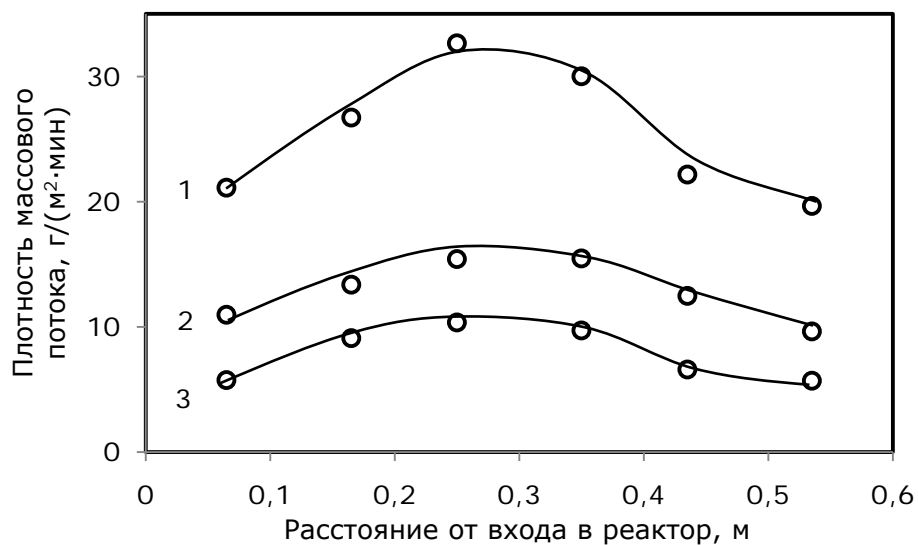


Рисунок 4.9 — Распределение плотности массовых потоков на стенку реактора при синтезе нано порошка оксида алюминия для различных расходов дисперсного сырья  
1 —  $7,3 \text{ г}/\text{мин}$ , 2 —  $3,6 \text{ г}/\text{мин}$ , 3 —  $1,8 \text{ г}/\text{мин}$

Эксперименты по синтезу нанопорошка оксида алюминия так же были проведены с использованием плазменного реактора большего размера с сохранением

соотношения его длины к диаметру. Диаметр реактора составлял 300 мм при его длине 900 мм, соотношение длины к диаметру было сохранено и равнялось 3.

Из полученных результатов оценки распределения плотности массовых потоков на стенку реактора большего размера (рис. 4.10) видно, что характер распределения сохраняется с сохранением отношения длины реактора к его диаметру. Распределение имеет так же экстремальный характер с максимумом в центральной области реактора (на расстоянии 0,3–0,6 м от входа в реактор). Максимальное значение плотности массового потока составляет 17,5 г/(м<sup>2</sup>·мин) и 8,1 г/(м<sup>2</sup>·мин) для расходов исходного сырья 8,5 г/мин и 4,2 г/мин, соответственно. Минимальные значения массовых потоков, соответствующие конечной секции реактора, для данных значений составляли 9,8 г/(м<sup>2</sup>·мин) и 4,7 г/(м<sup>2</sup>·мин).

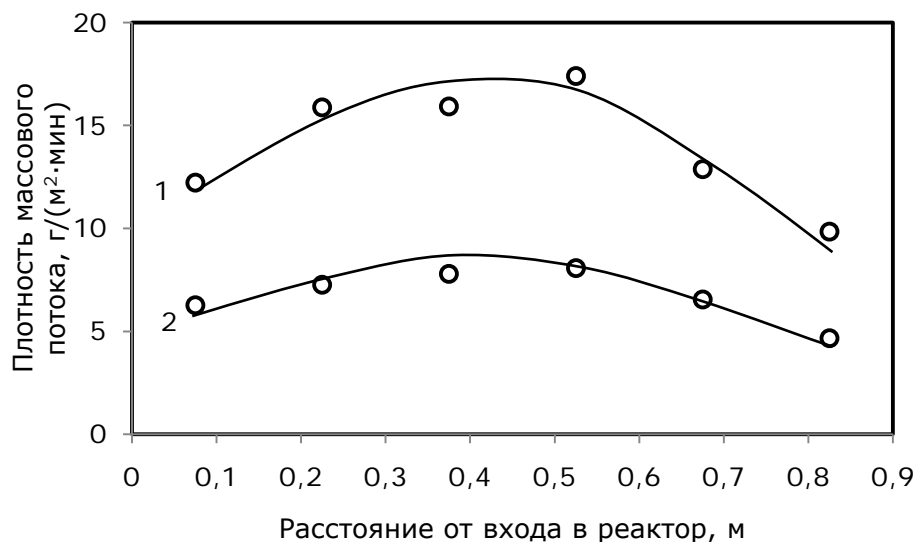


Рисунок 4.10 — Распределение плотности массовых потоков на стенку реактора при синтезе нанопорошка оксида алюминия в реакторе диаметром 300 мм для различных расходов дисперсного сырья 1 — 8,5 г/мин, 2 — 4,2 г/мин.

В ходе проведённых исследований было установлено, что распределение долей массовых потоков на стенку реактора сохраняется неизменным при изменении расхода дисперсного сырья в диапазоне от 1,8 г/мин до 7,3 г/мин, при сохранении продолжительности синтеза. В случае, представленном на рисунке 4.11, продолжительность синтеза составляет 20 минут.



Рисунок 4.11 — Распределение плотности относительных массовых потоков на стенку реактора при синтезе нанопорошка оксида алюминия для различных расходов дисперсного сырья.

Установлено, что относительные доли массовых потоков на стенку реактора остаются неизменными и при увеличении продолжительности синтеза с сохранением величины расхода сырья. На рисунке 4.12 приведены распределения, полученные для случая синтеза нанопорошка меди при расходе дисперсного сырья на уровне 0,7 г/мин и изменения продолжительности синтеза от 20 до 80 минут.

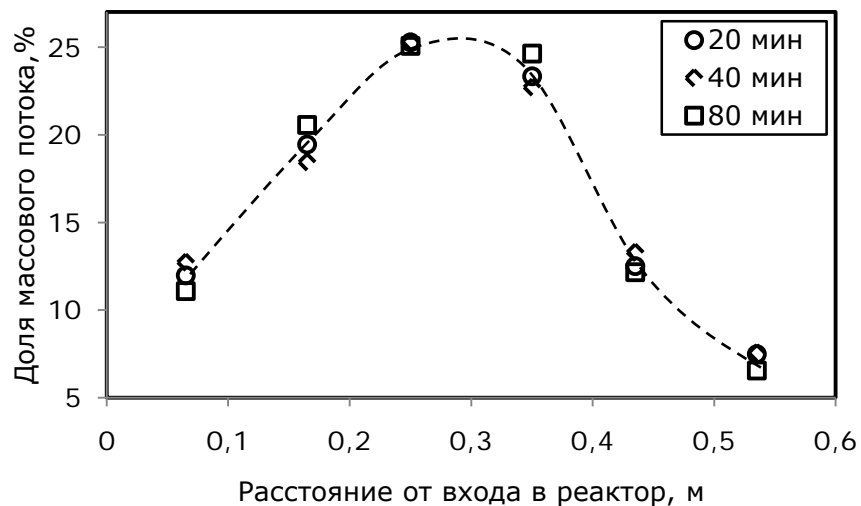


Рисунок 4.12 — Распределение плотности относительных массовых потоков на стенку реактора при синтезе нанопорошка меди для различной продолжительности синтеза.

Таким образом, в результате исследований установлено, что распределение плотности массовых потоков на стенку реактора имеет экстремальный характер, схожий с характером распределения плотностей тепловых потоков, с максимумом

в области присоединения плазменной струи к стенке реактора. Максимальное значение плотности массового потока до 2–3 раз превышает его минимальные значения, соответствующие начальным и конечным секциям реактора.

#### 4.4 Изменение свойств порошков в зависимости от зоны осаждения

Полученные во всех исследованных процессах порошки являлись наноразмерными, их характерные SEM изображения представлены на рисунке 4.13.

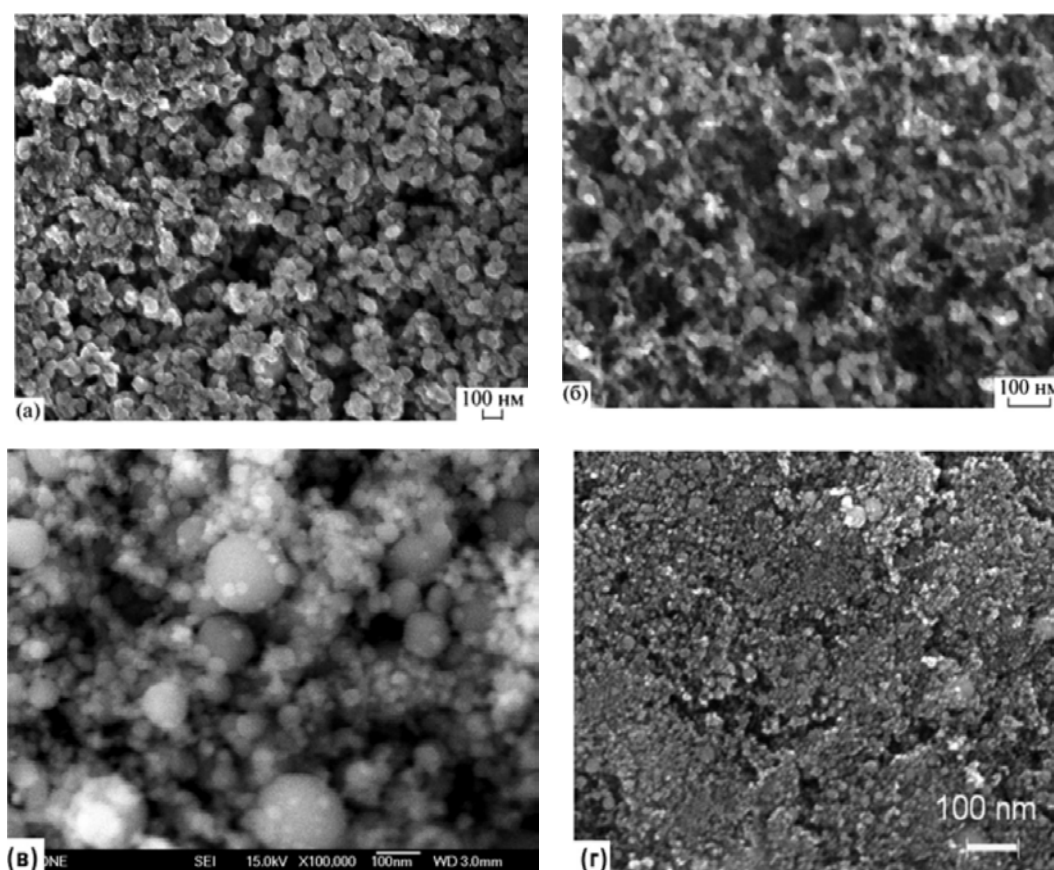


Рисунок 4.13 — SEM микрофотографии полученных нанопорошков.  
а — меди, б — вольфрама, в — оксида алюминия, г — нанокomпозиции системы W-C.

В зависимости от параметров плазменного процесса средний размер полученных частиц меди, обладающей среди исследованных объектов наименьшим значением температуры плавления  $1083^{\circ}\text{C}$ , изменялся в диапазоне от 35 до



200 нм, при этом локальная плотность потока массы осаждающихся частиц меди на поверхность реактора составляла 3–8,5 г/(м<sup>2</sup>·мин).

Средний размер частиц в слоях, осаждающихся на различных секциях реактора, увеличивался с ростом толщины слоя. Так в слоях, образовавшихся при временах синтеза 20, 35 и 80 минут при одинаковом расходе сырья средний размер частиц составлял, соответственно, 40, 60 и 80 нм (рис. 4.14, рис. 4.15). Это обусловлено возрастанием температуры в слое из-за увеличения его толщины и,

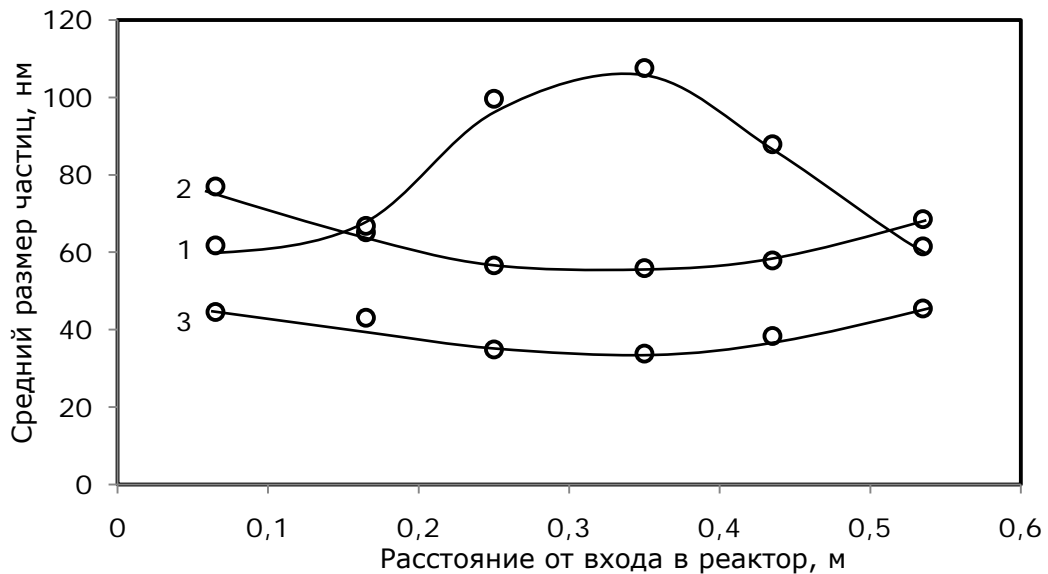


Рисунок 4.14 — Изменение среднего размера частиц нанопорошка меди при изменении продолжительности синтеза: 1 — 80 минут, 2 — 35 минут, 3 — 20 минут.

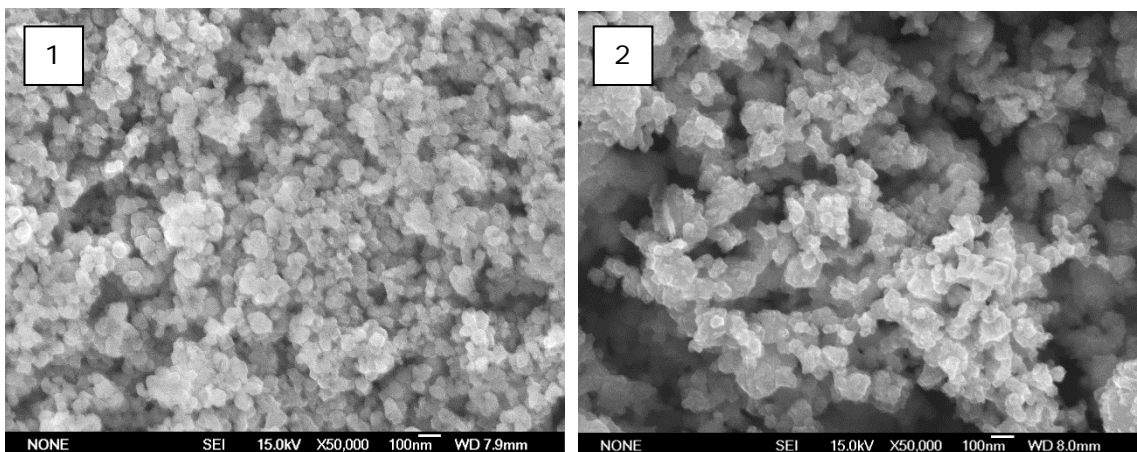


Рисунок 4.15 — SEM микротографии полученных нанопорошков меди  
 1 —  $S_{y\phi} = 11,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 50 нм;  
 2 —  $S_{y\phi} = 6,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер частиц 100 нм.

соответственно, термического сопротивления, приводящего к спеканию наночастиц. При временах синтеза менее 20 минут (при расходе сырья 0,7 г/мин) сред-

ний размер полученных частиц находился в диапазоне 35–40 нм. Из чего можно сделать вывод, что при толщине слоя, образующейся за времена не более 20 минут деградации дисперсного состава осажденного порошка меди не происходит.

Для вольфрама, имеющего температуру плавления  $3422^{\circ}\text{C}$ , в отличие от экспериментов по получению меди, средний размер частиц был неизменен в слоях, осажденных на различных секциях реактора, при росте толщины слоя не наблюдалось увеличения среднего размера частиц (рис. 4.16). Это обусловлено значительным различием в температурах плавления и, соответственно, спекания меди

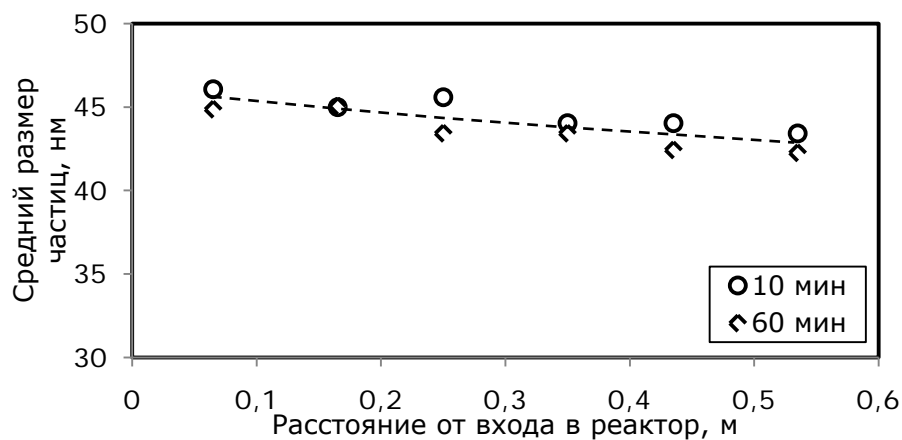


Рисунок 4.16 — Изменение среднего размера частиц нанопорошка вольфрама при изменении продолжительности синтеза: 1 — 60 минут, 2 — 10 минут.

и вольфрама.

Как было установлено в экспериментах по термообработке нанопорошков вольфрама, заметный рост наночастиц происходит при температурах выше  $900^{\circ}\text{C}$ . При полученных в экспериментах толщинах слоев наночастиц вольфрама эта температура не достигалась и поэтому не происходило укрупнения наночастиц. В реализованных условиях плазменного процесса средний размер полученных частиц вольфрама составлял 40–45 нм (рис. 4.17).

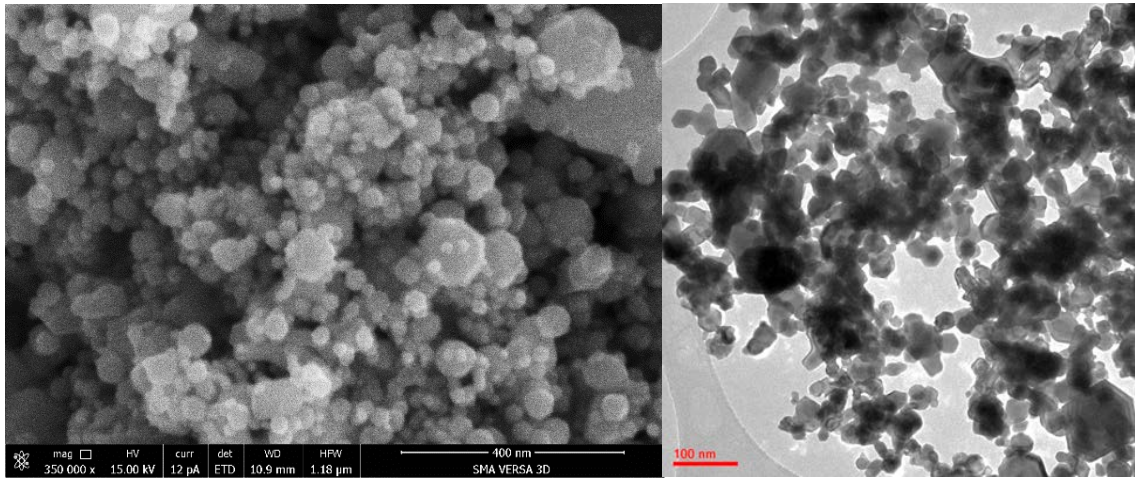


Рисунок 4.17 — SEM и TEM микрофотографии полученных нанопорошков вольфрама.

Удельная поверхность нанопорошка многокомпонентной композиции W-C (рис. 4.18) в слоях, осаждающихся на различных секциях реактора, была практически неизменной (рис. 4.19). При росте толщины слоя не наблюдалось увели-

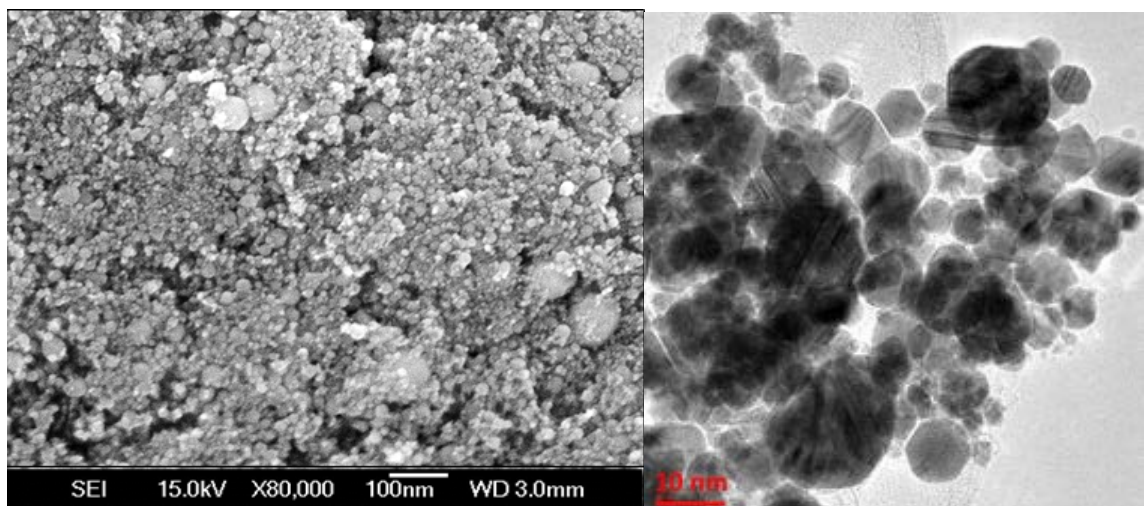


Рисунок 4.18 — SEM и TEM микрофотографии полученных нанопорошков системы вольфрам-углерод.

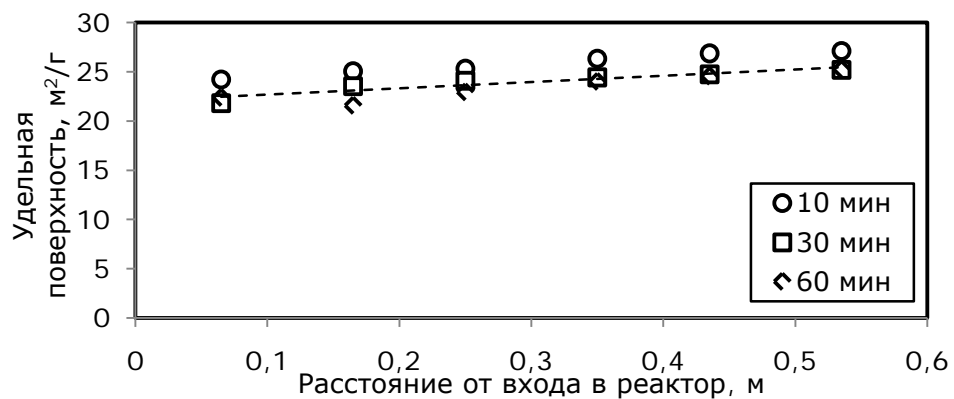


Рисунок 4.19 — Изменение значения удельной поверхности частиц нанопорошка системы W-C при изменении продолжительности синтеза.

чения среднего размера частиц. Как следует из результатов просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы в составе композиции имеют углеродное покрытие (температура плавления углерода  $3550^{\circ}\text{C}$ ), препятствующее спеканию наночастиц в слое.

Результаты выполненных расчетов равновесных составов получаемых нанопорошков с газофазными продуктами реакции показали, что при температуре  $400\text{--}1000\text{ K}$  между ними не происходит химического взаимодействия для всех рассмотренных процессов, за исключением синтеза многокомпонентной композиции (W-C). Измерения содержания общего углерода в данной композиции, осажденной в различных зонах реактора, выявили тенденцию к увеличению содержания общего углерода (рис. 4.20). Однако, при анализе результатов рентгенофазового анализа нанопорошков (рис. 4.21), собранных с различных секций, существенных различий в фазовом составе не обнаружено. На основании этого можно сделать вывод о том, что различие в содержании углерода в порошке, обусловлено наличием свободного, несвязанного углерода. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии реального химического взаимодействия наноча-

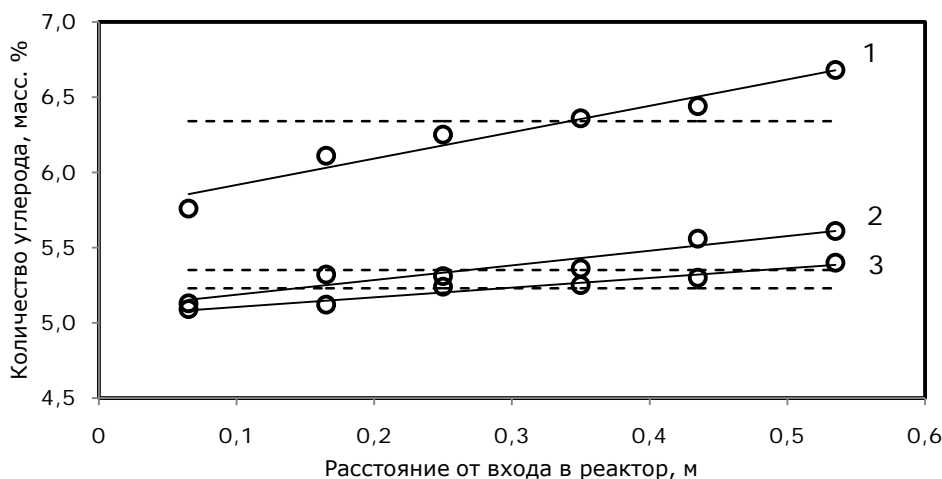


Рисунок 4.20 — Изменение содержания общего углерода в полученных порошках системы W-C для различных расходов сырья и начального соотношения концентраций углерода и вольфрама. Пунктирной линией обозначено содержание общего углерода в усредненном порошке.

- 1 — Расход сырья —  $7,0\text{ г/мин}$ ;  $[\text{C}]/[\text{W}] = 7,1$ ;
- 2 — Расход сырья —  $7,0\text{ г/мин}$ ;  $[\text{C}]/[\text{W}] = 5,7$ ;
- 3 — Расход сырья —  $3,5\text{ г/мин}$ ;  $[\text{C}]/[\text{W}] = 6,4$ ;

стиц в осажденном слое с газовой средой.

Средний размер наночастиц оксида алюминия, имеющего температуру плавления  $2044^{\circ}\text{C}$ , 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 (рис. 4.22, а).

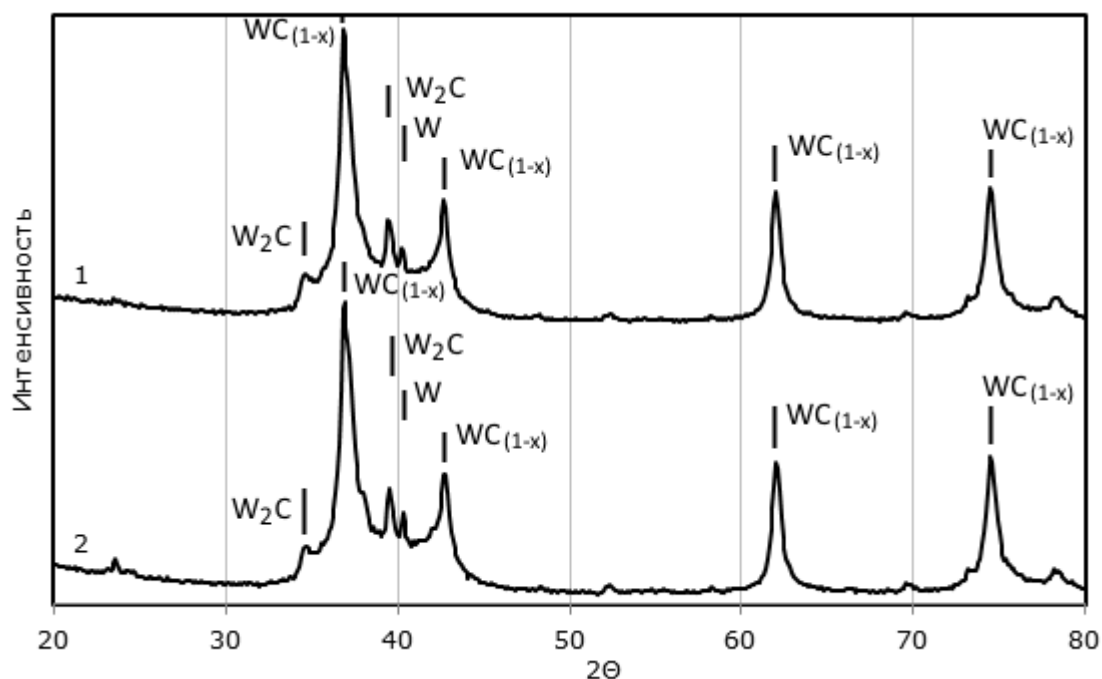


Рисунок 4.21— Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков системы W-C, собранных с пятой(1) и второй(2) секций.

Установлено, что к общему увеличению среднего размера частиц, собранных со всех секций реактора, приводит увеличение расхода дисперсного сырья. Так, например, для расхода алюминия  $1,8$  г/мин средний размер частиц для всех секций лежит в диапазоне  $60\text{--}70$  нм, а при увеличении расхода сырья до  $7,3$  г/мин средний размер частиц составляет уже  $100\text{--}110$  нм, независимо от зоны осаждения (рис. 4.22, б). Аналогичная картина наблюдается и при использовании реактора диаметром  $300$  мм. В конкретном исследованном случае средний размер частиц увеличился с  $60\text{--}70$  до  $100\text{--}120$  нм при увеличении расхода сырья с  $2,2$  до  $8,8$  г/мин (рис. 4.22, в).

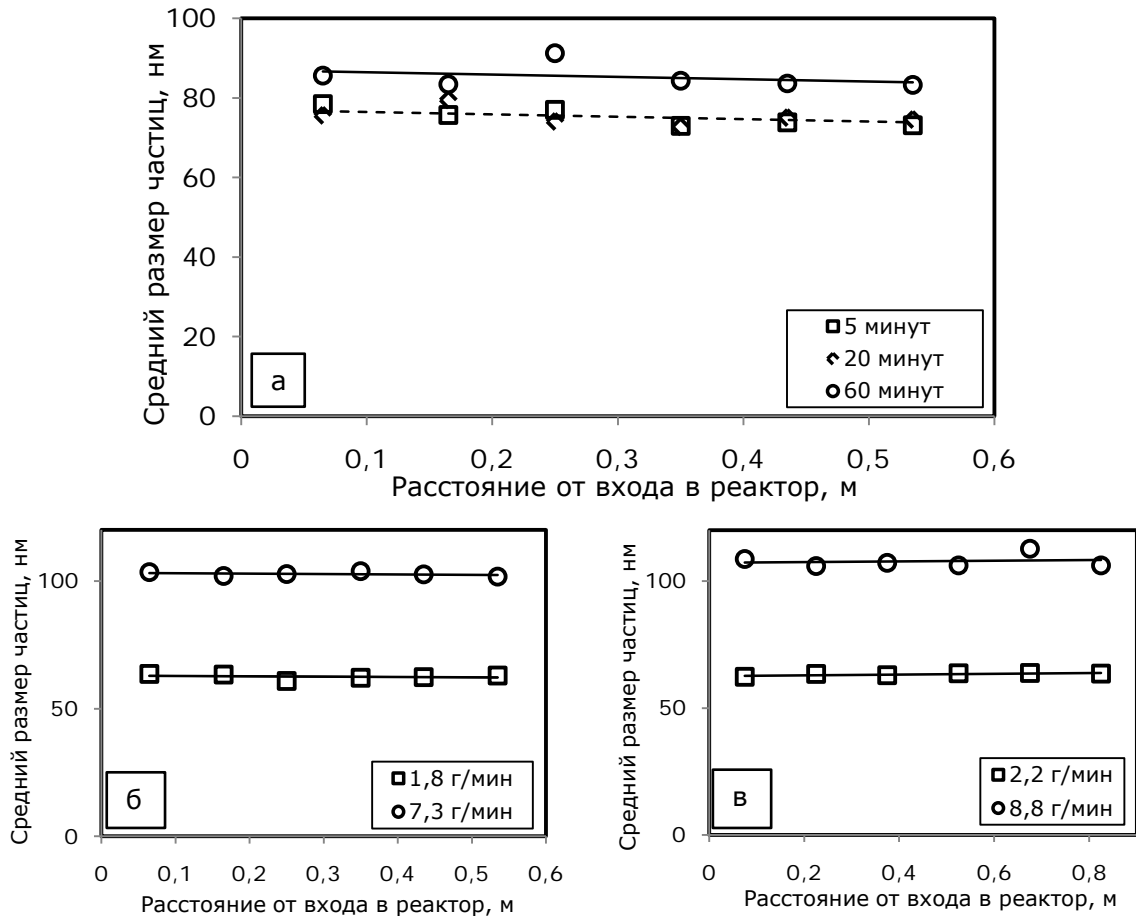


Рисунок 4.22— Распределение среднего размера частиц осажденного нанопорошка оксида алюминия по высоте реактора.

- а — для экспериментов различной продолжительности;
- б — для различных расходов сырья для реактора диаметром 200 мм;
- в — для различных расходов сырья для реактора диаметром 300 мм;

В зависимости от параметров плазменного процесса средний размер полученных наночастиц оксида алюминия  $Al_2O_3$  составлял 60–100 нм. Из электронно-микроскопического анализа нанопорошков оксида алюминия следует, что они полидисперсны и состоят из частиц сферической формы. Методами РФА установлено, что полученные нанопорошки являются смесями метастабильных форм  $Al_2O_3$ , в которых отсутствует  $\alpha-Al_2O_3$ . Основной метастабильной формой, присутствующей в данной смеси является  $\delta^*-Al_2O_3$ . Наряду с  $\delta^*$ -формой в синтезированных порошках присутствуют  $\theta$ -форма,  $\delta$ -форма стетрагональной симметрией и, возможно,  $\gamma$ -форма с кубической симметрией. Так же, как и в случае получения нанопорошков композиции W-C, по результатам рентгено-фазового анализа не

выявлено существенных отличий в фазовом составе порошков, собранных с различных областей реактора (рис. 4.23).

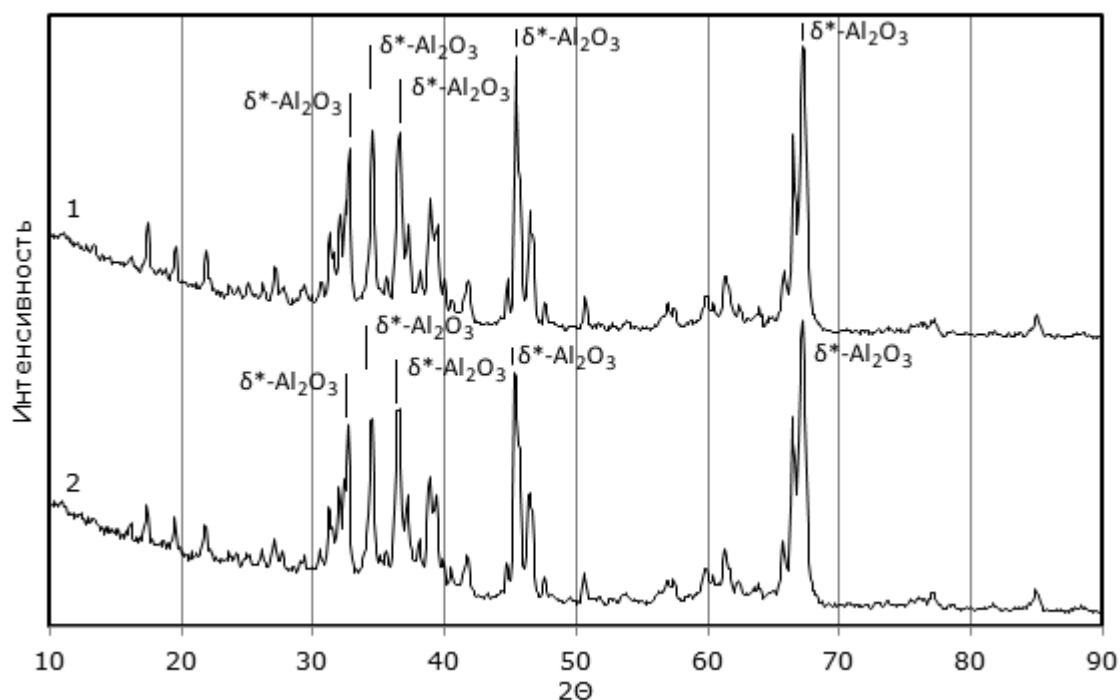


Рисунок 4.23— Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков оксида алюминия, собранных со второй(1) и шестой(2) секций.

Таким образом, можно сделать вывод, что на фазовый и дисперсный состав полученных порошков оксида алюминия область реактора, на которую происходит осаждение синтезированного нанопорошка, не оказывает заметного влияния. Гораздо более существенную роль играют такие параметры процесса, как расход дисперсного сырья и продолжительность синтеза.

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что наибольшее влияние на свойства порошков зона их осаждения оказывает в случае синтеза легкоплавких соединений. При синтезе тугоплавких соединений на свойства конечного продукта основное влияние оказывают такие параметры плазменного процесса как концентрация исходных реагентов и толщина осажденного слоя, регулируемая продолжительностью синтеза.

#### 4.5 Оценка толщины слоя осажденного порошка

Оценка толщины осажденного слоя нанопорошка проводилась путём ввода в объем реактора водоохлаждаемых зондов, на поверхность которых происходило осаждение получаемых нанопорошков в процессе синтеза. Поверхность осаждения зондов находилась в одной плоскости со стенкой реактора. После извлечения зондов проводилось измерение толщины осажденного слоя с помощью оптического микроскопа. С целью уменьшения погрешности измерения и увеличения точности оценки для каждой из исследуемых точек проводилось минимум три измерения. Примеры анализируемых изображений с оптического микроскопа представлены на рисунке 4.24. Плотность осажденного слоя оценивалась в отношении к теоретической плотности получаемого материала.

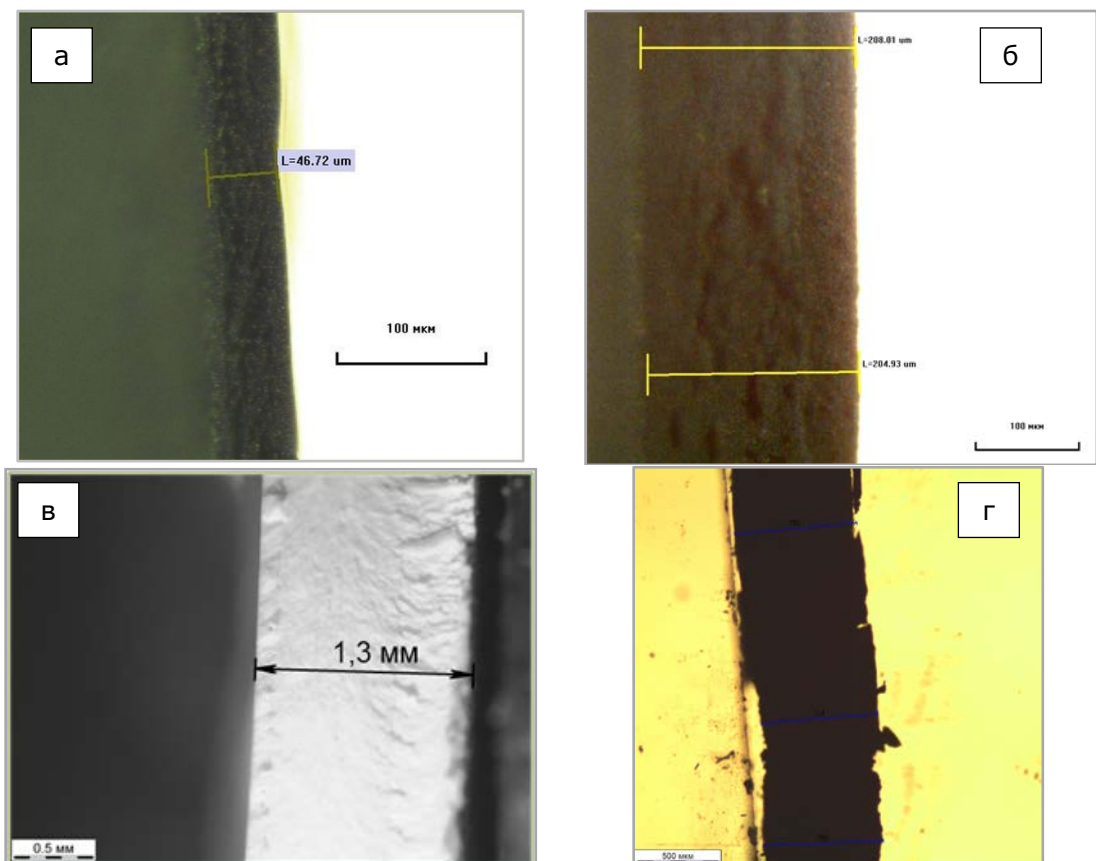


Рисунок 4.24— Фотографии «срезов» слоёв осажденных нанопорошков меди(а), вольфрама(б), оксида алюминия(в) и нанокomпозиции системы вольфрам-углерод(г).



По результатам проведенных измерений установлено, что распределение толщины слоя осажденного порошка для всех рассмотренных случаев соответствует распределению массовых потоков и так же имеет экстремальный характер с максимумом в области максимальных массовых потоков. Так, например, для случая получения нанопорошков меди при расходе сырья 0,7 г/мин максимальное значение толщины осажденного слоя составляет 140, 250 и 430 мкм для экспериментов продолжительностью 20, 35 и 80 мин соответственно (рис. 4.25). Минимальные же значения толщины слоя осажденного нанопорошка для рассматриваемых процессов составляют 30, 50 и 90 мкм соответственно. Схожие картины наблюдаются и для случаев других объектов исследования.

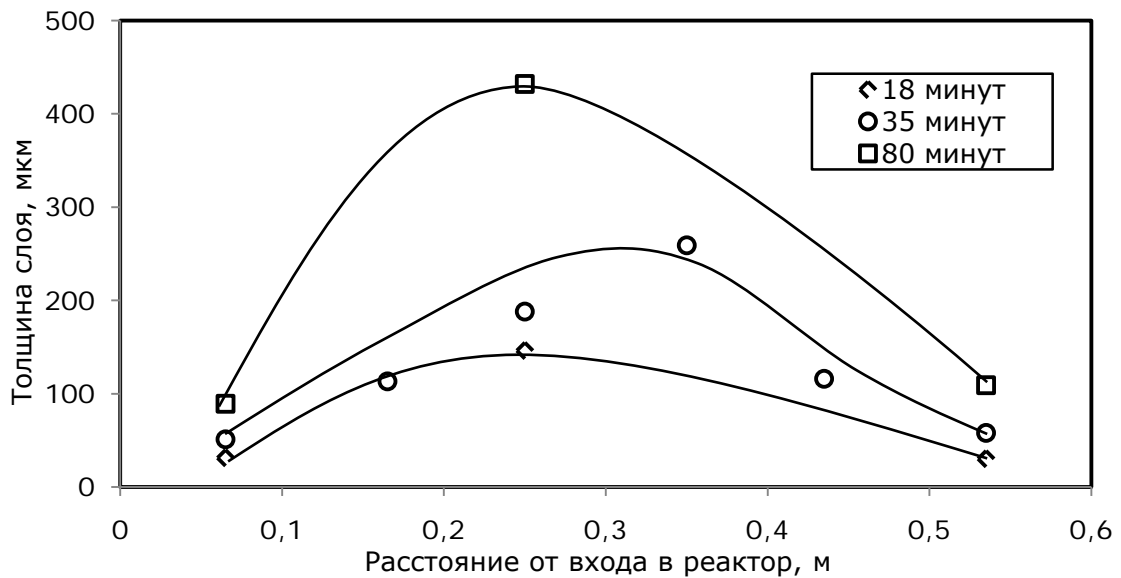


Рисунок 4.25 — Распределение толщины слоя осажденного нанопорошка меди по длине реактора для различной продолжительности процесса.

Была проведена оценка отношения плотности слоя к теоретической плотности материала получаемых нанопорошков (рис. 4.26). Было установлено, что в случае осаждения нанопорошка легкоплавкой меди плотность слоя порошка составляет 240–620 кг/м<sup>3</sup>, что составляет 2,5–7% от теоретической плотности. Распределение плотности по высоте реактора имеет экстремальный характер, минимум распределения приходится на средние секции, в которых наиболее вероятны процессы спекания и укрупнения частиц.



Рисунок 4.26— Распределение относительной плотности слоя порошка меди по длине реактора.

В случае синтеза нанопорошков тугоплавких соединений, например, вольфрама, значение относительной плотности заметно не зависит от зоны осаждения и лежит в диапазоне 2–3% от теоретической (рис. 4.27).

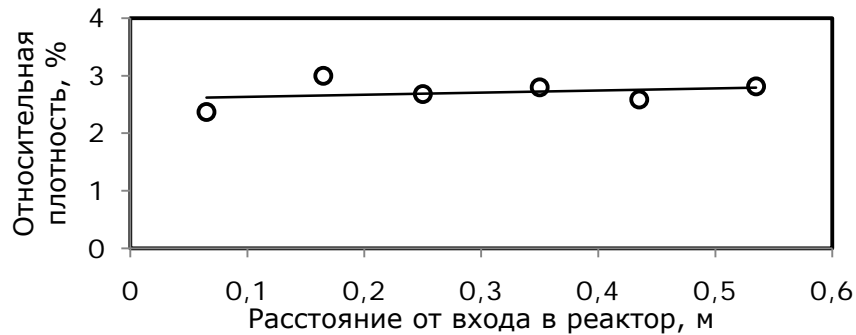


Рисунок 4.27— Распределение относительной плотности слоя порошка вольфрама по длине реактора.

#### 4.6 Оценка эффективности реактора как осадителя

Один из важных преимуществ используемого в исследовании реактора является его простота и универсальность. Реализована возможность совмещения в одном аппарате функций теплообменника и осадителя. Была проведена оценка эффективности используемого реактора с ограниченным струйным течением как осадителя.

Установлено, что в исследуемых процессах на стенках реактора осаждается 70–80% полученного продукта (табл. 4.1). Существенного отличия в доле осаж-

денного в реакторе порошка при изменении объекта исследования замечено не было.

Таблица 4.1 — доля порошка, осажденного в реакторе и фильтре

Объект	Собрано с реактора, %	Собрано с фильтра, %
Cu	<b>80%</b>	20%
W	<b>75%</b>	25%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>78,8%</b>	21,2%
(W-C)	<b>73,5%</b>	26,5%

Причиной подобного сохранения соотношения количества порошка, осажденного в реакторе, к общему количеству собранного продукта является тот факт, что на количество осаждённого в реакторе порошка сильнейшее влияние оказывают конструктивные особенности организации процесса (наличие дополнительных реакционных форкамер, закалочных камер и т.д.), а не характер получаемых объектов.

Так же была получена зависимость доли порошка, осажденного в реакторе от продолжительности процесса, которая представлена на рисунке 4.28. Видно, что доля порошка осажденного в реакторе не зависит от расхода сырья, при изменении его в диапазоне 5–7 г/мин. Однако, при значительном увеличении продолжи-

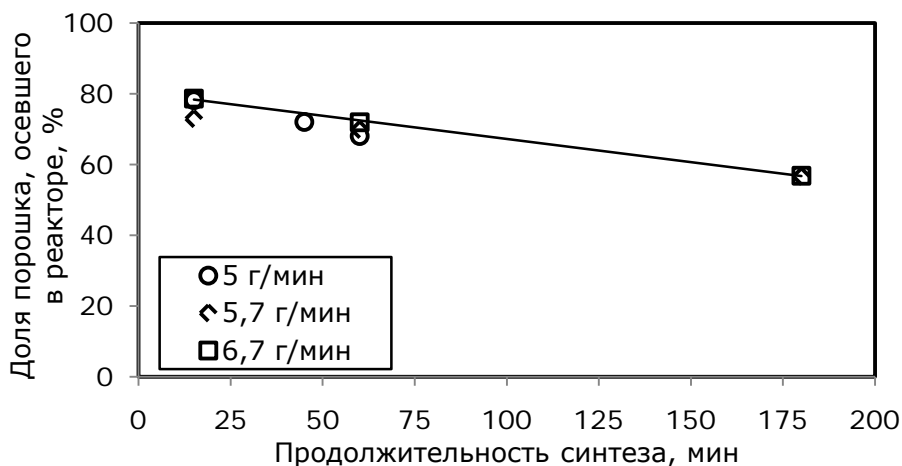


Рисунок 4.28— Изменение доли нанопорошка, осажденного в реакторе при изменении продолжительности синтеза для различных расходов сырья.

тельности синтеза (с 20 до 180 минут) происходит заметное снижение доли порошка осажденного в реакторе: с 75 до 55%.

Представленные результаты позволяют сделать вывод, что реактор с ограниченным струйным течением является эффективным средством получения нанопорошков металлов и их соединений.

#### **4.7 Выводы**

Распределение плотности массовых потоков на стенку плазменного реактора в процессах синтеза нанопорошков носит экстремальный характер с максимумом в области присоединения плазменной струи к стенке реактора. Тепловые характеристики химической реакции, проходящей в объеме реактора, не оказывают существенного влияния на распределение плотности массовых потоков.

В процессе плазмохимического синтеза может происходить изменение дисперсного состава порошка, осажденного на стенку, под воздействием теплового потока. Наиболее подвержены деградации нанопорошки легкоплавких материалов, и для таких процессов необходимо выбирать небольшие времена синтеза либо реализовывать удаление слоя наночастиц со стенки в процессе синтеза.

Несмотря на определенные специфические особенности, обусловленные характером течения высокотемпературного потока, плазменный реактор с ограниченным струйным течением может рассматриваться как эффективная конструкция, обеспечивающая получение широкого спектра нанопорошков элементов и их неорганических соединений. Технические решения по периодическому удалению осажденных на поверхность реактора слоеваночастиц обеспечивают реактору принципиально неограниченный ресурс работы

## 5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 РФФИ11-08-00516
7. Полученные закономерности имеют достаточно общий характер и могут быть использованы для оптимизации конструктивно-технологического оформления ряда плазмохимических процессов, как например, при конст-

руировании, создании и технологическом освоении опытно-промышленной установки для производства нанопорошков диоксида титана на промышленном предприятии ОАО «Ярегаруда».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фейнман, Р. Ф. Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики [Текст] : [пер. с англ. А. В. Хачояна] / Ричард Филлипс Фейнман // Российский химический журнал. — 2002. — т. XLVI, №12. — С. 4–6.
2. Мухамадеев, Э.З. Расширение сырьевых ресурсов и совершенствование технологии производства малоактивного технического углерода [Текст] : автореф. дисс. канд. техн. наук. / Э. З.Мухамадеев. — Уфа: БГУ, 2007. — 23 с.
3. Freestone, I. The Lycurgus Cup [Текст] / Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, Catherine Higgitt // A Roman Nanotechnology. Gold Bulletin — 2007 — Vol. 40:4 — P. 270–277.
4. Anselmann, R. Nanoparticles and nanolayers in commercial applications [Текст]/ Ralf Anselmann // Journal of Nanoparticle Research — 2001 — Vol. 3 — P. 329–336
5. Preining, O. The physical nature of very, very small particles and its impact on their behavior [Текст] / Otto Preining // Journal of Aerosol Science — 1998 — №29 — P. 481-495.
6. Buffat Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles [Текст] / Philippe Buffat, Jeremie Borel // Physical Review A— 1976 — Vol. 13, №6 — P. 2287-2298
7. Qin, X. Y. An experimental study on thermal diffusivity of nanocrystalline Ag [Текст] / X. Y. Qin, B. M. Wu, Y. L. Du, L. D. Zhang, H.X. Tang // Nanostructured Materials — 1996 — Vol. 7, № 3 — P. 383-391.
8. Nanomaterials and surface engineering [Текст] / под ред. Jamal Takadoum. — London : Wiley-ISTE, 2010 — 384 pp. — ISBN: 978-1-84821-151-3.
9. Nanomaterials handbook [Текст] / под ред. Yury Gogotsi. — Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2006 — 800 pp. — ISBN 978-0-84932-308-9

10. Handbook of innovative nanomaterials: from syntheses to applications [Текст] / под ред. Xiaosheng Fang, Limin Wu. — Boca Raton : Pan Stanford, 2012. — 960 pp. — ISBN 978-9-81430-389-7.
11. Андриевский, Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы [Текст] / Р. А. Андриевский. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с. — ISBN 978-5-9963-0622-0.
12. Российский рынок нанотехнологий: итоги 2013 г., прогноз 2014-2015 гг.[Текст] / NeoAnalytics, 2014— М. — 83 с.
13. Nanotechnology Industry and Market Review 2015-2016 [Текст] / Future Markets, Inc., 2016 — Dublin — 157 pp.
14. Global Nanomaterials Market: Segmented by Product Type, End-User Industry, and Geography, Trends and Forecasts (2015-2020) / Mordor Intelligence, 2015 — Hyderabad.
15. Перечень критических технологий Российской Федерации [Текст] : [утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г., № 899] — М., 2011 г.
16. Global Nanocomposites Market 2016 Analysis and Forecast to 2022 [Текст] /Wiseguy Reports, 2016. — Maharashtra.
17. The Global Market for Nanocoatings to 2024[Текст] / Future Marcets, Inc., 2016 — Edinburgh — 316 pp.
18. Pierson, H. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications [Текст] / Hugh O. Pierson. — Norwich :William Andrew Publ., 1997. — 362 pp.
19. Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition[Текст] / под ред. James F. Shackelford, William Alexander —Boca Raton : CRC Press LLC, 2001. — 1928 pp. — ISBN 0-8493-2696-6.
20. Андриевский, Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов [Текст] / Р. А. Андиревский // Успехи химии. —2005. — Т. 74, № 12.— с. 1061-1072.



21. Андриевский, Р. А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспективы [Текст] / Р. А. Андриевский // Материаловедение. — 2006. — № 4. — С. 20-27.
22. Strobel, R. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials [Текст] / R. Strobel, S. E. Pratsinis // Journal of Materials Chemistry. — 2007. — V. 17, № 45. — P. 4743-4756.
23. Shafranovsky, E. A. Aerosol nanoparticles of metals, alloys and compounds: synthesis, properties and potential applications [Текст] / E. A. Shafranovsky, Y. I. Petrov // Aerosols: Properties, Sources and Management Practices. — Hauppauge : Nova Science Publishers Inc., 2012. — С. 27–125.
24. Pratsinis, S. E. Particle Formation in Gases — A Review [Текст] / S. E. Pratsinis, S. Vemury // Powder Technology. — 1996 — № 88(3). — P. 267—173.
25. Kodas, T. Aerosol Processing of Materials [Текст] / Toivo T. Kodas, Mark J. Hampden-Smith. — New York :Wiley-VCH, 1999. — 712 pp.
26. Цветков, Ю. В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления [Текст] / Ю. В. Цветков, С. А. Панфилов — М. :Наука, 1980. — 360 с.
27. Цветков, Ю. В. Плазменная металлургия [Текст] / Ю. В. Цветков, А. В. Николаев, С. А. Панфилов и др. //Низкотемпературная плазма — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. — 265 pp. — ISBN 978-0-521- 84735-3.
28. Fridman, A. Plasma Chemistry [Текст] / Alexander Fridman — New York : Cambridge University Press, 2008 — 981 pp.
29. Vollath, D. Plasma synthesis of nanopowders [Текст] / Dieter Vollath //Journal of Nanoparticle Research. — 2008. — Vol. 10 — pp. 39–57.
30. Phillips, J. Review: engineering particles using the aerosol-through-plasma method [Текст] / J. Phillips, C. C. Luhrs, M. Richard // IEEE Transactions on Plasma Science. — 2009. — v.37. — pp. 726-739.
31. Guo, J. Development of Nanopowder Synthesis Using Induction Plasma [Текст] / J. Guo, X. Fan, R. Dolbec, S. Xue, J. Jurewicz, M. Boulos // Plasma Science and Technology. — 2010. — v.12, №2. — pp. 188–199.

32. Shigeta, M. Thermal plasmas for nanofabrication [Текст] / Masaya Shigeta, Anthony B. Murphy // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2011.— v.44, №17 — p. 174025 (16 pp.).
33. I-XXII International Symposium on Plasma Chemistry [конференция] — 1973–2015.
34. Туманов, Ю. Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, электроснабжение, качество [Текст] / Ю. Н. Туманов. — Москва : Физматлит, 2013. — 806 с. — ISBN 978-5-9221-1516-2
35. Нанодисперсные бориды алюминия, полученные плазменной перекомденсацией микронных порошков алюминия и бора [Текст] / Ш. Л. Гусейнов [и др.] // Российские нанотехнологии. — 2015. — Т. 10, № 5/6. — С. 79-85
36. Seo, J.-H. Thermal plasma synthesis of nano-sized powders [Текст] / Jun-Ho Seo, Bong-Guen Hong // Nuclear engineering and technology. — 2012— vol.44, no.1 — pp. 9–20.
37. Жуков, М.Ф. Электродуговые генераторы термической плазмы [Текст] / М. Ф. Жуков, И. М. Засыпкин, А. Н. Тимошевский // Низкотемпературная плазма — Новосибирск: Наука, 1999. — 712 с.
38. Коротеев, А. С. Плазмотроны: конструкции, характеристики, расчет [Текст] / А. С. Коротеев, В. М. Миронов, Ю. С. Свирчук — М.: Машиностроение, 1993 — 296 с.
39. WestinghousePlasmaCorp. [Электронный ресурс] — URL : [http://www.westinghouse-plasma.com/wpc\\_plasma\\_torches](http://www.westinghouse-plasma.com/wpc_plasma_torches) (дата обращения 26.05.2016).
40. Дресвин, С.В. ВЧ- и СВЧ-плазмотроны [Текст] / С. В. Дресвин, А. А. Бобров, В. М. Лелевкин, Г. В. Лысов, Г. З. Паскалов, Л. М. Сорокин // Низкотемпературная плазма; Т. 6 — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 319 с.
41. Батенин, В.М. СВЧ-генераторы плазмы. Физика, техника, применение [Текст] / Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. — М. : Энергоатомиздат, 1988. — 224 с.

42. Сурис, А. Л. Плазмохимические процессы и аппараты [Текст] / А. Л. Сурис. — М. : Химия, 1989. — 304 с.
43. Михайлов, Б. И. Электродуговые плазмохимические реакторы отдельного, совмещенного и отдельного-совмещенного типов [Текст] / Б. И. Михайлов // Теплофизика и аэромеханика. — 2010. — Т. 17, №3 — с. 425–440.
44. Ryu, T. Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanopowders by a Thermal Plasma Process [Текст] / Taegong Ryu, Young Joon Choi, Suhyun Hwang et al. // Journal of the American Ceramic Society. — 2010 — V. 93, №10. — pp. 3130–3135.
45. Каламазов, Р. У. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена [Текст] / Р. У. Каламазов, Ю. В. Цветков. — 1988. — М. : Металлургия. — 193 с.
46. Tsvetkov, Yu. V. Plasma processes in metallurgy [Текст] / Yu. V. Tsvetkov // Thermal plasma and new materials technology. Vol. 2 [под ред. О. Р. Solonenko]. — 1995 — Cambridge : Interscience Publishing. — pp. 291–322.
47. Цветков, Ю. В. Плазма в металлургии. Прикладная химия плазмы [Текст] / Цветков Ю. В. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. XI-5 [под ред. Фортова В. Е.]. — 2009. — М. : Янус — С. 199-222.
48. Цветков, Ю. В. Термическая плазма в нанотехнологиях [Текст] / Цветков Ю. В. // Наука в России. — 2006. — № 2. — С.4–9.
49. Самохин, А. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов [Текст] / Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. // Химия высоких энергий. — 2006. — Т.40, №2. — С. 120–126.
50. Цветков, Ю.В. Термическая плазма в нанотехнологиях и наноиндустрии [Текст] / Цветков Ю. В., Самохин А. В. // XIV научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» : материалы конф. — 2007. — М. : МИЭМ. — С. 168–171.
51. Цветков, Ю. В. Особенности термодинамики и кинетики плазменно-металлургических процессов [Текст] / Цветков Ю. В. // Физика и химия плазменных металлургических процессов [под ред. Патона Б. Е., Рыкалина Н. Н.]. — 1985 — М. : Наука. — С. 9–15.
52. Tsvetkov, Yu. V. Plasma metallurgy. Current state, problems and prospects [Текст] / Yu. V. Tsvetkov // Pure and Applied Chemistry. — 1999 — Vol.71, №10. — pp.1853–1862.
53. Цветков, Ю. В. Плазменная металлургия – перспективная технология XXI века [Текст] / Цветков Ю. В. // Металлы. — 2001. — № 5. — С. 24–31.

54. Цветков, Ю. В. Плазменная нанопорошковая металлургия [Текст] / Цветков Ю. В., Самохин А. В. // Автоматическая сварка. — 2008. — №11 — С. 171–175.
55. Курлов, А. С. Твердые сплавы на основе нанокристаллических порошков [Текст] / Курлов А. С., Ремпель А. А., Благовещенский Ю. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. // Доклады Российской академии наук. — 2011. — Т. 439, №2. — С.215–220.
56. Пат. 2311225 Российская Федерация, МПК В01J19/00 Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков [Текст] / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В.; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН — №2006110838/15; заявл. 05.04.06; опубл. 27.11.07, Бюл. №33 — 10 с.
57. Пат. 7501599 В2 Соединенные Штаты Америки, МПК С01В13/14, С01В13/30, С01В13/28, С01В13/20, С01В13/22, С09С1/36, В01J19/12, С01G23/07, В01J19/08, В23К10/00, С22В4/08, С22В4/00, С22В34/12 Apparatus for plasma synthesis of metal oxide nanopowder [Текст] / Maher I. Boulos, Jerzy W. Jurewicz, Christine A. Abdel Messih Nessim.; заявитель и патентообладатель Tekna Plasma Systems, Inc. — № US 11/089,961; заявл. 25.03.05; опубл. 10.03.09 — 20 с.
58. Guo, J. Development of nanopowder synthesis using induction plasma [Текст] / Guo J., Fan X., Dolbec R., Xue S., et al // Plasma Science and Technology. — 2010. — V. 12, № 2. — pp. 188-199.
59. Boulos, M. I. New frontiers in thermal plasmas from space to nanomaterials [Текст] / Boulos M. I. // Nuclear Engineering and Technology. — 2012 — V.44, № 1 — PP. 1–8.
60. Tekna Plasma Systems Inc. [Электронный ресурс] — URL: <http://tekna.com/> (дата обращения: 26.05.2016).
61. Alekseev, N. V. Synthesis of titanium carbonitride nanopowder by titanium tetrachloride treatment in hydrocarbon-air plasma [Текст] / Alekseev N.V., Samokhin A. V., Tsvetkov Yu. V. // High Energy Chemistry. — 1999 — Vol. 33 (3) — PP. 194-197.

62. Алексеев, Н.В. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы [Текст] / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Куркин Е. Н., Агафонов К. Н., Цветков Ю. В. // Физика и химия обработки материалов.— 1997. — Т. 3. — С. 33–39.
63. Kolesnikov, A. V. Controlled synthesis of alumina nanoparticles in a reactor with self-impinging plasma jets [Текст] / Kolesnikov A. V., Alexeev N. V., Samokhin A. V. // International Journal of Chemical Reactor Engineering. — 2011 — V. 5 (1) —PP. 1–17.
64. Alekseev, N.V. Production of ultrafine nickel powders in a high-enthalpy stream of a reducing gas [Текст] / Alekseev N.V., Grechikov M.I., Shorin S.N // Soviet powder metallurgy and metal ceramics. — 1985. — V. 23, № 11. —PP. 833-836.
65. Leparoux, M. Induction Plasma Synthesis of Carbide Nanopowders [Текст] / Leparoux M., Schreuders C., Jong-Won Shin, Siegmann S. // Advanced Engineering Materials. — 2005.— V. 7, №5. —PP. 349-353.
66. Фальковский, В. А. Плазмохимические процессы и аппараты в порошковой металлургии для производства ультрадисперсных порошков и наноструктурных материалов [Текст] / Фальковский В. А., Благовещенский Ю. В., Клячко Л. И. // Цветные металлы. — 2003. — №3. — с. 78-85.
67. Colombo, V. Validation of 3D modeling of an inductively coupled thermal plasma reactor through enthalpy probe measurements [Текст] / Vittorio Colombo, Alessia Concetti, Christian Deschenaux, et al. // Proceedings of ISPC 20. — 2011 — Philadelphia, USA.
68. Li, J-G. Control of particle size and phase formation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized in RF induction plasma [Текст] / J-G. Li, M. Ikeda, R. Ye, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki // Journal of Physics D: Applied Physics. —V. 40 —PP. 2348–2353.
69. Цветков, Ю.В. Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов [Текст] / Цветков Ю.В., Самохин А. В., Николаев А. В. // Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН — 75 лет. [сб. научных трудов под ред. К. А. Солнцева].— М. : Интерконтакт Наука, 2013. — 792 с.

70. Самохин, А. В. Локальные характеристики процессов получения нанопорошков металлов и их соединений в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением [Текст] / Самохин А. В., Асташов А. Г., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. // Российскиенанотехнологии. — 2016 —Т. 11, №1-2 — стр. 55-60.
71. Ackeret, J. Aspects of Internal Flow [Текст] /Ackeret, J. //Fluid Mechanics of Internal Flow [под ред. Sovran, G.]. — 1967. — Amsterdam : Elsevier Publishing Company — PP. 1–24.
72. Spazzini, P.G. Unsteady behavior of back-facing step flow [Текст] / Spazzini P.G., Iuso G., Onorato M., Zurlo N., Di Cicca G.M. // Experiments in Fluids. — 2001. — Vol. 30, No. 5. —PP. 551-561.
73. Kandakure, M.T. Characteristics of turbulent confined jets [Текст] / Kandakure M.T., Patkar V.C., Patwardhan A.W. // Chemical Engineering and Processing — 2008 — V. 47. —PP. 1234–1245.
74. Lee, D. H. Experimental and numerical study of heat transfer downstream of an axisymmetric abrupt expansion and in a cavity of a circular tube [Текст] / DaeHee Lee, Jun Sik Lee, Hyun Jin Park, Moon Kyung Kim // Journal of Mechanical Science and Technology. — 2011. — V. 25(2). —PP. 395–401.
75. Терехов, В.И. Особенности течения и теплообмена при отрыве турбулентного потока за уступом и ребром. 1. Структура течения [Текст] / Терехов В.И., Ярыгина Н.И., Жданов Р.Ф. // Прикладная механика и техническая физика — 2002. — Т. 43. № 6 (256). — С. 126-133.
76. Терехов, В.И. Особенности течения и теплообмена при отрыве турбулентного потока за уступом и ребром. 2. Теплообмен в отрывном течении [Текст] / Терехов В.И., Ярыгина Н.И., Жданов Р.Ф. // Прикладная механика и техническая физика. — 2003. — Т. 44. № 4 (260). — С. 83-94.
77. Терехов, В. И. Влияние тепловой предыстории на турбулентное отрывное течение при внезапном расширении трубы [Текст] / В. И. Терехов, Т. В. Богатко // Теплофизика и аэромеханика. — 2011. — Т. 18, № 2. —С. 225-232.

78. Schmidt, P.S. Heat Transfer From Plasma in Tube Flow [Текст] / Schmidt P. S., Leppert G. //Journal of Heat Transfer. — 1970 — V. 92(3). —PP. 483-489.
79. Henry, R.J.Average Heat Transfer Coefficients from Plasma Gases to an Internal-ly-Finned Tube. Engineering Correlations. [Текст] / Richard J. Henry // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. — 1971. — V.10(1).— PP. 122–125.
80. Pfender, E. Heat transfer from thermal plasmas to neighboring walls or electrodes / Pfender E. // Pure and Applied Chemistry. — 1976. — V.48. —PP. 199–213.
81. Процессы и аппараты плазмохимической технологии [Текст] : [учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов] / В.Д. Пархоменко, Л.С. Полак, П.И. Сорока и др. - Киев : Вища школа, 1979. - 255 с.
82. Амбразявичюс, А. Теплообмен при закалке газов [Текст] / Амбразявичюс, А., [под ред. Жукаускаса А.]. — Вильнюс : Мокслас, 1983. — 193 с.
83. Белов, Б. А. Теплообмен в плазмохимическом реакторе с многоструйной камерой смешения [Текст] / Белов Б. А., Сальникова Н. С., Сурис А. Л // Инженерно-физический журнал. — 1985. — Т. XLIX, №1. —С. 128.
84. Лякин, М. В. Исследование теплообмена в плазмохимическом реакторе [Текст] / Лякин М. В., Постников В. М., Сурис А. Л. // Инженерно-физический журнал. — 1989. —Т.56, №1. — С. 71–73.
85. Сурис, А. Л. Плазмохимические процессы и аппараты [Текст] / А. Л. Сурис. — М. : Химия, 1989. — 304 с.
86. Transport Phenomena in Plasma - Advances in Heat Transfer, Volume 40 [Текст] / [под ред. Fridman, A. Cho, Y.I. et al.]. — 2007. — Amsterdam : Elsevier. — 570 P. — ISBN 978-0123739230
87. Bernardi, D. Three-dimensional modeling of inductively coupled plasma torches [Текст] / D. Bernardi, V. Colombo, E. Ghedini, A. Mentrelli //Pure and Applied Chemistry. — 2005. — V. 77, 2. — PP. 359–372.
88. Shigeta, M. Numerical Analysis of Metallic Nanoparticle Synthesis using RF Inductively Coupled Plasma Flows, Transactions of ASME [Текст] / Masaya Shige-

- ta, Hideya Nishiyama // *Journal of Heat Transfer*. — 2005 — Vol. 127 — PP. 1222-1230.
89. Mendoza-Gonzalez, N.Y. Numerical study of the synthesis of nanoparticles in an inductively coupled plasma reactor [Текст] / Mendoza-Gonzalez N. Y., Proulx P., Goortani B. M. // *Czechoslovak Journal of Physics* — 2006 — V. 56B, pp. B1263-B1270, (2006).
90. Morsli, M. E. CFD modelling of Nanoparticle Synthesis in Supersonic and Subsonic RF plasma reactor [Доклад] / Morsli M. E., Mendoza-Gonzalez N. Y., Proulx P. // *3rd International Conference on Population Balance Modelling-PBM2007* — 2007. — Quebec, Canada.
91. Bolot, R. Modeling of an Inductively Coupled Plasma for the Synthesis of Nanoparticles [Текст] / R. Bolot, C. Coddet et al. // *Journal of Thermal Spray Technology*. — 2007. — V.16, 5-6. — PP. 690-69.
92. Bernardi, D. Three-dimensional modelling of inductively coupled plasma torches [Текст] / Bernardi D., Colombo V., Ghedini E., Mentrelli A. // *The European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 2003. — V. 22. № 1. — PP. 119-125.
93. Mendoza-Gonzalez, N.Y. Numerical simulation of silica nanoparticles production in an RF plasma reactor: Effect of quench [Текст] / Mendoza-Gonzalez N.Y., Goortani B.M., Proulx P. // *Materials Science and Engineering C*. — 2007. — V. 27, 5-8 — PP. 1265-1269.
94. Shigeta, M. Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas [Текст] / Masaya Shigeta, Takayuki Watanabe // *Thin Solid Films*. — 2007. — V. 515. — PP. 4217–4227.
95. Mendoza-Gonzalez, N.Y. Numerical simulation of silica nanoparticles production in an RF plasma reactor: Effect of quench [Текст] / Mendoza-Gonzalez N. Y., Goortani B. M., Proulx P. // *Materials Science and Engineering C*. — 2007. — V. 27, 5-8 — PP. 1265-1269.



96. Vorobev, A. Modelling of the in-flight synthesis of TaC nanoparticles from liquid precursor in thermal plasma jet [Текст] / Vorobev A., Zikanov O., Mohanty P. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2008 — V.41, №8. — PP. 1–15.
97. Mendoza-Gonzalez, N.Y. Production of Nanoparticles in Thermal Plasmas: A Model Including Evaporation, Nucleation, Coalescence and Fractal Aggregation [Текст] / Mendoza-Gonzalez N.Y., Proulx P. // *Journal of Thermal Spray Technology*. — 2008.— V. 17, № 4. —PP. 533-550.
98. Shigeta, M. Two-dimensional analysis of nanoparticle formation in induction thermal plasmas with counterflow cooling [Текст] / Masaya Shigeta, Takayuki Watanabe // *Thin Solid Films*. — 2008.— Vol. 516. — PP. 4415-4422.
99. Mendoza Gonzalez, N.Y. Production of Nanoparticles in Thermal Plasmas: A Model Including Evaporation, Nucleation, Condensation, and Fractal Aggregation [Текст] / Mendoza Gonzalez N. Y., Morsli M. E., Proulx P. // *Journal of Thermal Spray Technology*. — 2008. — V. 17(4). —PP. 533.
100. Shigeta, M. Numerical investigation of cooling effect on platinum nanoparticle formation in inductively coupled thermal plasmas [Текст] / Masaya Shigeta, Takayuki Watanabe // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — V. 103, № 7. — 074903 (15 pp).
101. Gherardi, M. 2-D nodal model with turbulent effects for the synthesis of Si nanoparticles in RF thermal plasmas [Доклад] / Gherardi M., Colombo V., Ghedini E., Sanibondi P., M. Shigeta. // *The 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-20)*. — 2011. — Philadelphia, USA.
102. Colombo, V. Validation of 3D modelling of an inductively coupled thermal plasma reactor through enthalpy probe measurements [Доклад] / Colombo V., Concetti A., Deschenaux C., et al. // *The 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-20)*. — 2011. — Philadelphia, USA.
103. Samokhin, A. V. Heat and mass transfer at nanoparticles synthesis in a jet plasma-chemical reactor: modelling and experiment [Доклад] / Samokhin A. V., Polyakov S., Alekseev N. V., Kolesnikov A., Astashov A., Tsvetkov Yu. // *11th International*

- Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. — 2015. — Kruger National Park, South Africa.
104. Mädler, L. Transport of Nanoparticles in Gases: Overview and Recent Advances [Текст] / Mädler L., Friedlander S.K. // Aerosol and Air Quality Research. — 2007 — V. 7, № 3. — PP. 304-342.
105. Shimada, M. Wall deposition of ultrafine aerosol particles by thermophoresis in nonisothermal laminar pipe flow of different carrier gas [Текст] / Manabu Shimada, Takafumi Seto Kikuo Okuyama // Japanese Journal of Applied Physics. — 1994. — V. 33, P. 1, № 2. — PP. 1174–1181.
106. Tsai, C.-J. Thermophoretic Deposition of Particles in Laminar and Turbulent Tube Flows [Текст] / Chuen-Jinn Tsai , Jyh-Shyan Lin , Shankar G. Aggarwal, Da-Ren Chen. // Aerosol Science and Technology. — 2004. — V. 38, №2. —PP.131-139.
107. Zhang, Y. Nanoparticle transport and deposition in boundary layer of stagnation-point premixed flames [Текст] / Yiyang Zhang, Shuiqing Li, Wen Yan, Qiang Yao // Powder Technology. — 2012.— V. 227. — PP. 24–34.
108. Pozza, S. A. Deposition of nanoparticles in the walls of the sampling ducts [Текст] / Simone A. Pozza, Edson R. Nucci, José R. Coury// Advanced Atmospheric Aerosol Symposium. — 2010. — V.22. —PP. 83–88.
109. Wang, J. Negative thermophoresis of nanoparticles in the free molecular regime [Текст] / Jun Wang, Zhigang Li // Physical Review. — 2012. —V. 86 (1). — P. 011201.
110. Wei, L. X. Deposition of aerosol in a laminar pipe flow [Текст] / Luo Xiao Wei, Yu Su Yuan //Science China Technological Sciences. — 2008.— V.51, № 8. — PP.1242-1254.
111. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе [Текст] / Фисенко С. П., Ходыко Ю. А. // Журнал технической физики. — 2012. —Т. 82, № 3. —С. 23-29.
112. Zheng, F. Thermophoresis of spherical and non-spherical particles: a review of theories and experiments [Текст] / Zheng F. // Advances in Colloid and Interface Science — 2002.— V. 97, № 1–3. —33. 255–278.

113. Cognolato, L. Chemical Vapour Deposition for Optical Fibre Technology [Текст] / Cognolato L. // *Journal de Physique IV Colloque*. — 1995.— V. 05 (C5) — pp. C5-975C–C5-987.
114. Masliyah, J.H. Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena [Текст] / Masliyah J. H., Bhattacharjee S. — New Jersey : Wiley-Interscience, 2006. — 736 p.
115. Затевахин, М. А. Перенос и осаждение аэрозольных частиц: расчет с использованием метода моделирования крупных вихрей [Доклад] / Затевахин М.А., Игнатъев А.А., Корохов Т.Н., Симакова О.И. // XV Всероссийская научно-методическая конференция «Телематика2008». — 2008. — Санкт-Петербург, Россия.
116. Belan, S. Localization-Delocalization Transitions in Turbophoresis of Inertial Particles [Текст] / Belan S., Fouxon I., Falkovich G. // *Physical Review Letters*. — 2014. — V. 112 — PP. 234502.
117. Waldmann, L. Uber die Kraft eines inhomogenen Gases auf kleinesuspendierte Kugeln [Текст] / Waldmann L. // *Zeitschrift für Naturforschung A*. — 1959. — V. 14, № 7. — PP. 589-599.
118. Преображенский, В. П. Теплотехнические измерения и приборы [Текст] : учеб. для вузов / В. П. Преображенский. — М.: «Энергия», 1978. — 704 с.
119. Трусов, Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах [Текст] // Тезисы III Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». — 2005. — Алматы, Казахстан: Казак университеті. — С. 52 – 57.

### Расчёт методических погрешностей измерения температуры

Методическая погрешность измерения температуры, обусловленная влиянием теплообмена излучением между термодатчиком и окружающей средой [118]:

$$\Delta t = t_T - t_{ж} = -\frac{C}{\alpha} \left[ \left( \frac{T_T}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{в.с}}{100} \right)^4 \right]$$

$t_T$  — собственная температура рабочей части термодатчика, °С;

$t_{ж}$  — температура газа, протекающего в реакторе, °С;

$C$  — коэффициент излучения поверхности термодатчика;  $C = C_0 \varepsilon_T = 5,67 \varepsilon_T, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$ ;

$\varepsilon_T$  — коэффициент черноты поверхности термодатчика;

$\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от газа к термодатчику, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$T_T$  и  $T_{в.с}$  — температура рабочей части термодатчика и внутренней стенки реактора, К;

Значения коэффициента черноты:

Материал	$\varepsilon_T$
Сталь нержавеющая	0,85
Сталь нержавеющая полированная	0,075
Сталь нержавеющая 301	0,54–0,63

Для расчета примем  $\varepsilon_T = 0,6$ . Тогда коэффициент излучения поверхности термодатчика:

$$C = 5,67 \cdot \varepsilon_T = 5,67 \cdot 0,6 = 3,402 = 3,4 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$$

Коэффициент вязкости азота  $\mu = 5,38 \cdot 10^{-5}$  Па·с.

$$\text{Коэффициент кинематической вязкости азота } \nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{5,38 \cdot 10^{-5}}{1,251} = 4,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Коэффициент теплопроводности азота  $\lambda = 6,05 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м·К).

Число Прандтля  $Pr = 0,686$ .

Диаметр рабочей части термодатчика  $d = 3 \cdot 10^{-3}$  м.

Значение числа Рейнольдса:

для  $V = 20$  м/с

$$Re = \frac{Vd}{\nu} = \frac{20 \cdot 0,003}{4,3 \cdot 10^{-5}} = 1,3953 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 10^3$$

Значение числа Нуссельта:

$$Nu = 0,25 \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,38} = 0,25 \cdot (1,4 \cdot 10^3)^{0,6} \cdot 0,686^{0,38} = 16,69371 = 16,7$$

Коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{16,7 \cdot 6,05 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-3}} = 336,65647 = 336,7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Температура внутренней стенки реактора  $T_{в.с} = 200^\circ\text{C} = 473$  К.

Значения методической погрешности для различных температур рабочей части термодатчика, обусловленной влиянием теплообмена излучением представлены в таблице А.1:

Таблица А.1 — Значения методической погрешности, обусловленной влиянием теплообмена излучением

Температура рабочей части термодатчика $t_T$ , °С	Значение погрешности $t_T - t_{ж}$ , °С	Реальная температура газа $t_{ж}$ , °С	Отклонение, %
400	-15,7	415,7	3,8
500	-31,0	531,0	5,8

600	-53,6	653,6	8,2
700	-85,5	785,5	10,9
800	-128,9	928,9	13,9
900	-186,3	1086,3	17,1
1000	-260,3	1260,3	20,7

Величина методической погрешности, обусловленной отводом тепла по термоприемнику [107]:

$$\Delta = t_T - t_{ж} = -\frac{t_{ж} - t_{o.T}}{ch(lm)}$$

$ch()$  — гиперболический косинус.  $ch(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

$t_{ж}$  — температура среды, °С;

$t_{o.m}$  — температура основания термоприемника, °С;

$l$  — длина погруженной части термоприемника;

$$m = \sqrt{\frac{\alpha \cdot d}{\lambda_m \cdot \delta \cdot d_c}}$$

$\alpha = 336,7$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) — коэффициент теплоотдачи от газа к термоприемнику;

$\lambda_m = 44,6$  Вт/(м·К) — коэффициент теплопроводности материала термоприемника (значение для стали 20)

$d = 3 \cdot 10^{-3}$  м — наружный диаметр термоприемника;

$\delta = 5 \cdot 10^{-4}$  м — толщина стенки термоприемника (реальная толщина стенки меньше — порядка  $1..2 \cdot 10^{-4}$  м. Увеличением толщины стенки учитывается влияние теплоотвода по термоэлектродам);

$d_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м — средний диаметр термоприемника;

$$m = \sqrt{\frac{336,7 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{44,6 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}} = 134,6$$

Тогда для термопары, погруженной на 60 мм и показывающей 1000°C (температура с учетом погрешности, обусловленной излучением — 1260°C) и имеющей температуру основания 20°C величина погрешности составит:

$$\Delta = t_{\text{T}} - t_{\text{ж}} = -\frac{1260 - 20}{ch(6 \cdot 10^{-2} \cdot 134,6)} = -\frac{1230}{1608,2} \approx 0,8^{\circ}\text{C}$$



## Открытое акционерное общество «ЯрегаРуда»

169309, Республика Коми, г. Ухта, пр. Космонавтов, 23

тел. +7 (8216) 72-15-59

факс +7 (8216) 72-13-12

e-mail: [Office@yaregaruda.ru](mailto:Office@yaregaruda.ru); <http://www.yaregaruda.ru>



### Акт

о практическом применении результатов диссертационной работы Асташова А.Г. «Распределение плотности тепловых и массовых потоков в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Результаты диссертационной работы Асташова А. Г. «Распределение плотности тепловых и массовых потоков в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в процессах получения нанопорошков» и установленные в ней закономерности были использованы при разработке, изготовлении и испытаниях опытно-промышленной установки плазмохимического синтеза нанопорошков диоксида титана в составе опытно-промышленного производства ОАО «ЯрегаРуда». Работы проводились по Государственному контракту в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

В частности, на стадии конструирования опытно-промышленной установки были предложены и обоснованы характерные размеры плазмохимического реактора (диаметр, высота, конфигурация).

Установленные в работе закономерности позволили при разработке технологического регламента процесса и отработке технологических режимов работы установки определить совокупность параметров процесса, обеспечивающую высокий ресурс работы реактора.

На основании разработанного технологического регламента проведены испытания опытно-промышленной установки и получены представительные партии нанопорошков диоксида титана для проведения испытаний в производстве высококачественных красок, обладающих высокой фотокаталитической активностью.

Ведущий инженер ОАО «ЯрегаРуда»

Д.В. Борисов