

**Учреждение Российской академии наук
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН**



**ИТОГИ
2009-2010 гг.**

АДРЕС И КОНТАКТНЫЕ ТЕЛЕФОНЫ ИСМАН

Наименование: Учреждение Российской академии наук
Институт структурной макрокинетики и
Проблем материаловедения РАН

Адрес: Российская Федерация, 142432, Московская обл.,
г. Черноголовка, ул. Институтская, д. 8.

Web сайт: <http://www.ism.ac.ru>

Телефоны:

Директор профессор Ю.А. Гордополов (496)524-63-76

Советник РАН
Научный руководитель академик А.Г. Мержанов (496)524-62-25

Зам. директора
по научной работе к.т.н. А.Е. Сычев (496)524-63-84

Зам. директора
по научной работе профессор В.И. Юхвид (496)524-63-96

Зам. директора
по общим вопросам И.В. Панин (496)524-65-10

Ученый секретарь к.ф.-м.н. О.К. Камынина (496)524-65-25

Главный бухгалтер Е.А. Баздырева (496)524-63-98

Начальник ПЭО Т.В. Харитонова (496)524-63-66

Начальник ОК Т.В. Селиванова (496)524-64-62

Краткая историческая справка

Институт был создан в 1987 году. Во исполнение постановления Совета Министров СССР от 12 января 1987 года № 47 «О мерах по обеспечению деятельности межотраслевого научно-технического комплекса «Термосинтез» постановлением Президиума Академии наук СССР от 21 апреля 1987 г. № 186 было решено:

- создать Институт структурной макрокинетики АН СССР (ИСМАН) с соответствующими конструкторско-технологическими службами, экспериментальным производством, опытным заводом, учебным центром по подготовке специалистов в Ногинском научном центре АН СССР (пос. Черноголовка Московской области) на базе Отдела макрокинетики и газодинамики Института химической физики АН СССР, комплекса зданий и сооружений СВС, построенных в соответствии с постановлением Совета Министров СССР от 23 января 1979 г. № 81–25;

- возложить на Институт структурной макрокинетики АН СССР ответственность за осуществление функций головной организации МНТК «Термосинтез» Академии наук СССР и Министерства цветной металлургии СССР;

- включить Институт структурной макрокинетики АН СССР в состав Отделения общей и технической химии АН СССР.

Основные направления научной деятельности утверждены постановлением Президиума РАН за № 307 от 22 декабря 2009 г.:

- общая и структурная макрокинетика процессов горения и взрыва;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС);
- синтез и модификация материалов в условиях высоких динамических давлений;
- управление процессами горения и взрыва, химическая энергетика.

Научные направления Института соответствуют утвержденным РАН основным направлениям фундаментальных исследований, соответствующих Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники, Перечню критических технологий РФ, утвержденным Президентом РФ.

Постановлением Бюро Отделения общей и технической химии АН СССР от 16 сентября 1987 г. № 124 был утвержден первый состав Ученого совета Института.

После проведения необходимых мероприятий, обеспечивающих функционирование Института, в соответствии с приказом от 4 января 1988 г. № 2 была утверждена структура ИСМАН.

Постановлением Бюро Отделения общей и технической химии АН СССР от 18 апреля 1988 г. № 89 в Институте была открыта аспирантура по специальности 01.04.17 – «химическая физика, в том числе физика горения и взрыва».

Приказом ВАК при Совете Министров СССР от 17 ноября 1989 г. № 258-к был утвержден специализированный совет Д.003.80.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Институте структурной макрокинетики АН СССР.

Постановлением Бюро Отделения общей и технической химии АН СССР от 25 июня 1990 г. № 96 в Институте была открыта докторантура по специальностям:

- 01.04.17 – «химическая физика, в том числе физика горения и взрыва»;
- 02.00.04 – «физическая химия».

В 1997 году на основании постановления Президиума РАН от 26.12.97 г. № 214 Институт структурной макрокинетики Российской Академии наук был переименован в Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Постановлением Президиума РАН от 30.06.98 г. № 264 Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН переведен из состава Отделения общей и технической химии в состав Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов.

На основании постановления Президиума РАН от 18.12.2007 г. № 274 Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН был еще раз переименован в Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

На протяжении ряда лет Институт структурной макрокинетики РАН являлся головной организацией Томского филиала ИСМАН, который был организован в соответствии с постановлением Президиума АН СССР от 12.07.88 г. № 939 на базе отдела Научно-исследовательского института прикладной математики и механики при Томском государственном университете, с момента его создания до преобразования в Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского Отделения РАН с сохранением научной тематики (постановление Президиума Российской Академии наук от 22.12.98 г. № 369). Основные направления научной деятельности Томского филиала Института структурной макрокинетики РАН были утверждены постановлением Бюро Отделения общей и технической химии РАН от 06.07.87 г. № 96.

Первым Директором-организатором Института был **академик МЕРЖАНОВ Александр Григорьевич** (в настоящее время – Советник РАН, Научный руководитель Института).

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ИНСТИТУТА

Утвержден постановлением Бюро ОХНМ РАН за № 91 от 16 ноября 2009 г.

1. Гордополов Ю.А. председатель Ученого совета, директор ИСМАН
 доктор физико-математических наук,
2. Юхвид В.И. заместитель председателя Ученого совета, зам.
 директора ИСМАН, доктор технических наук
3. Камынина О.К. ученый секретарь ИСМАН, кандидат физико-
 математических наук
4. Капустин Р.Д. председатель Совета молодых ученых ИСМАН,
 кандидат технических наук
5. Азатян В.В. член-корреспондент РАН
6. Алдушин А.П. доктор физико-математических наук
7. Боровинская И.П. доктор химических наук
8. Борщ В.Н. кандидат химических наук
9. Веретенников В.А. кандидат физико-математических наук
10. Грачев В.В. кандидат физико-математических наук
11. Кобяков В.П. доктор технических наук
12. Кришеник П.М. доктор физико-математических наук
13. Мержанов А.Г. академик
14. Пономарев В.И. кандидат физико-математических наук
15. Ратников В.И. кандидат технических наук
16. Рогачев А.С. доктор физико-математических наук
17. Рубцов Н.М. доктор химических наук
18. Руманов Э.Н. доктор физико-математических наук
19. Сеплярский Б.С. кандидат физико-математических наук
20. Столин А.М. доктор физико-математических наук
21. Сычев А.Е. зам. директора ИСМАН, кандидат технических наук
22. Шкадинский К.Г. доктор физико-математических наук, ИПХФ РАН
23. Щербаков В.А. доктор физико-математических наук

Диссертационный совет Д 002.092.01 при ИСМАН

рассматривает работы на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по специальностям:

01.04.17 - *химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества:*

по физико-математическим наукам
по техническим наукам

02.00.04 – *физическая химия:*

по химическим наукам

Председатель совета академик, д.ф.-м.н. Мержанов Александр Григорьевич

Зам. председателя д.ф.-м.н. Рогачев Александр Сергеевич

д.ф.-м.н. Столин Александр Моисеевич

Ученый секретарь совета к.ф.-м.н. Гордополова Ирина Сергеевна
тел. (496)524-62-35

Бюро Совета

<i>председатель</i>	академик Мержанов Александр Григорьевич
<i>заместитель председателя</i>	д.ф.-м.н. Смирнов Николай Николаевич
<i>заместитель председателя</i>	академик Фортов Владимир Евгеньевич
<i>заместитель председателя</i>	д.ф.-м.н. Фролов Сергей Михайлович
<i>ученый секретарь</i>	к.ф.-м.н. Гордополова Ирина Сергеевна

Основными направлениями деятельности Совета являются организация и координация научных исследований в следующих областях:

- научные основы горения и взрыва: экспериментальная техника и диагностика, теория и математическое моделирование; макроскопическая кинетика, гидро- и газодинамика процессов горения и взрыва; аналоги горения и взрыва в химии, физике и механике;
- ударные волны. Детонация. Экстремальные состояния вещества, динамическая прочность. Действие взрыва. Уравнения состояния вещества при высоких давлениях и температурах;
- использование энергии горения и взрыва в технике. Горение и детонация ВВ, топлив и пиротехнических составов;
- технологические процессы горения и взрыва, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и получаемые с их помощью новые материалы;
- безопасность и экология. Методология разработки новых технологических регламентов, основанных на достижениях науки о горении и взрыве.

Основными задачами Совета являются:

- разработка концепции развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса;
- анализ научных и практических достижений в области горения и взрыва с оценкой их значимости и перспектив;
- организация и содействие издательской деятельности по тематике Совета;
- содействие подготовке молодых специалистов в области горения и взрыва;
- организация и проведение национальных и международных научных мероприятий в области горения и взрыва;
- популяризация достижений в области горения и взрыва в средствах массовой информации.



Структура института

в соответствии с Приказом № 150-к от 29 апреля 2010 г.

100 Научно-исследовательские подразделения

- | | | |
|-----|--|----------------------------------|
| 101 | Лаборатория горения дисперсных систем | <i>к.ф.-м.н. Сеплярский Б.С.</i> |
| 102 | Лаборатория цепных гетерофазных процессов | <i>член-корр. Азатян В.В.</i> |
| 103 | Лаборатория макрокинетики каталитических процессов | <i>к.х.н. Чепайкин Е.Г.</i> |
| 104 | Сектор нелинейных процессов | <i>д.ф.-м.н. Кришеник П.М.</i> |
| 105 | Лаборатория жидкофазных СВС-процессов и литых материалов | <i>д.т.н. Юхвид В.И.</i> |
| 106 | Лаборатория ударно-волновых процессов | <i>д.ф.-м.н. Гордополов Ю.А.</i> |
| 107 | Лаборатория пластической деформации неорганических материалов | <i>д.ф.-м.н. Столин А.М.</i> |
| 108 | Лаборатория физического материаловедения | <i>к.т.н. Сычев А.Е.</i> |
| 109 | Лаборатория энергетического стимулирования физико-химических процессов | <i>д.ф.-м.н. Щербаков В.А.</i> |
| 110 | Лаборатория химического анализа | <i>к.х.н. Баринов Ю.Н.</i> |
| 111 | Лаборатория опытного СВС-оборудования и стандартизации | <i>к.т.н. Ратников В.И.</i> |
| 112 | Лаборатория макрокинетики процессов СВС | <i>к.ф.-м.н. Грачев В.В.</i> |

120 Отдел горения структурированных систем

- | | | |
|-----|--|---------------------------------|
| 121 | Лаборатория динамики микрогетерогенных процессов | <i>д.ф.-м.н. Розачев А.С.</i> |
| 107 | Лаборатория СВС | <i>д.х.н. Боровинская И.П.</i> |
| 105 | Лаборатория рентгеноструктурных исследований | <i>к.ф.-м.н. Пономарев В.И.</i> |

200 Инновационные подразделения

- | | | |
|------------|--|----------------------|
| 201 | Отдел патентования и лицензирования | <i>Черненко О.Н.</i> |
| 202 | Рекламно-выставочный отдел | <i>Грачева М.Ю.</i> |
| 203 | Пензенский инновационный центр ИСМАН | <i>Розен А.Е.</i> |
| 300 | <u>Научно-образовательный центр</u> | <i>Столин А.М.</i> |

400 Производственно-хозяйственные и эксплуатационные подразделения

- | | | |
|-----|--|-------------------------|
| 401 | Отдел материально-технического снабжения | <i>Тертерян С.М.</i> |
| 402 | Отдел измерительной и компьютерной техники | <i>Либерман А.Е.</i> |
| 403 | Отдел связи | <i>Черепова С.В.</i> |
| 404 | Хозяйственный отдел | <i>Черешнева А.И.</i> |
| 405 | Гараж | <i>Кудрявцев А.Н.</i> |
| 406 | Охрана | <i>Кучура М.Я.</i> |
| 407 | Опытно-механический цех | <i>Костюк Г.А.</i> |
| 408 | Отдел главного механика | <i>Мозжерин В.И.</i> |
| 409 | Отдел главного энергетика | <i>Черепов О.Е.</i> |
| 410 | Отдел капитального строительства | <i>Гераськин В.В.</i> |
| 411 | Группа планово-предупредительного ремонта | <i>Стояльников М.В.</i> |

500 Административно-управленческие подразделения

501	Дирекция	
502	Ученый секретариат	<i>к.ф.-м.н. Камынина О.К.</i>
503	Планово-экономический отдел	<i>Харитонова Т.В.</i>
504	Бухгалтерия	<i>Баздырева Е.А.</i>
505	Отдел кадров	<i>Селиванова Т.В.</i>
506	Юридический отдел	<i>Левин О.В.</i>
507	Отдел охраны труда и техники безопасности	<i>Белая К.П.</i>
508	Первый отдел	<i>Новикова В.С.</i>
509	Канцелярия	<i>Предко З.С.</i>
510	Архив	<i>Смирнова О.Г.</i>
511	Отдел документации имущественного комплекса	<i>Телена В.Т.</i>
512	Информационный отдел	
513	Группа компьютерных сетей	<i>Сапронов Ю.А.</i>
514	Штаб гражданской обороны	<i>Мозжухин Р.И.</i>
515	Отдел международных связей	<i>Лиханова О.О.</i>

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Кадровый состав научных сотрудников ИСМАН

	2009	2010
Общая численность сотрудников ИСМАН	305	301
в том числе		
научные работники	130	129
из них:		
Академик РАН	1	1
Чл.- корреспондент РАН	1	1
Доктора наук (включая членов РАН)	25	27
Кандидаты наук	48	52
Научные сотрудники без степени	55	49
Аспиранты	6	9
Студенты	8	7
Молодые ученые (до 40 лет)	36	35

Проекты, гранты, контракты и хозяйственные договора

	2009	2010
Компл. темы научных работ, утвержденные Ученым советом (базовое бюджетное финансирование)	5 (20)	5 (20)
Число проектов в рамках ПФИ		
Президиума РАН	8	8
ОХНМ РАН	7	7
Федеральные целевые программы	1	-
Гранты Минобрнауки	3	2
Хозяйственные договоры	20	20
Проекты РФФИ	36	31
Международные проекты и контракты	2	-

В ИСМАНе постоянно действуют

- Оргкомитет Международных симпозиумов по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС).



- Оргкомитет Международных симпозиумов «Использование энергии взрыва для получения материалов с новыми свойствами: наука, технология, бизнес и инновации» (EPNM)



- Оргкомитет Всероссийских Школ-семинаров по структурной макрокинетике для молодых ученых
- Редакционная коллегия Международного журнала по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (SHS Journal)



Научно-образовательная деятельность

Аспиранты, стажеры-исследователи и студенты НОЦ в 2009 г.г.

	2009	2010
Аспиранты	6	9
Стажеры-исследователи	7	5
Студенты	8	7
Подготовлено к защите	2	2
Защитившихся (на 2009 г.)	5	12
Молодые ученые (до 40 лет)	36	35

ВУЗы-партнеры ИСМАН, с которыми имеются договора о сотрудничестве в 2009-2010 г.г.

- Пензенский государственный университет
- Тамбовский государственный технический университет
- Казанский государственный технический университет
- Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»
- Московский государственный университет;
- Самарский государственный технический университет
- Самарская государственная академия путей сообщения
- Уфимский государственный авиационный технический университет
- Алтайский государственный технический университет
- СыктГУ (Сыктывкар)
- Югорский ГУ (Ханты-Мансийск)

Базовые кафедры ИСМАНа в 2009-2010 г.г.

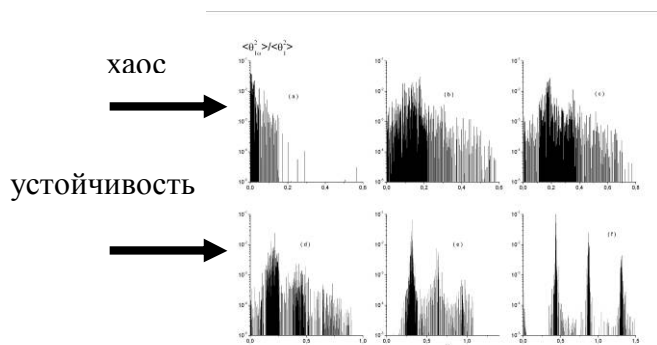
1. Базовая кафедра ИСМАН «Процессы СВС» при кафедре «Высокотемпературные процессы, материалы и алмазы» физико-химического факультета Московского института стали и сплавов. Научно-учебный центр СВС «МИСиС – ИСМАН». 16.01.1992 приказ №2 Ректора МИСиС и Директора ИСМАН
2. Подмосковный филиал Московского Государственного Университета (МГУ), филиал химического факультета, Кафедра макроскопической кинетики. 1.07.1998 приказ №324 Ректора МГУ
3. Базовая кафедра «Материаловедение и технология СВС» при Самарском государственном техническом университете (СамГТУ). Учебно-научный комплекс «СамГТУ-ИСМАН». 22.10.2002 Приказ ректора СамГТУ и директора ИСМАН
4. Базовая кафедра «Физика и технология композиционных материалов» АлтГТУ в ИСМАНе. Учебно-научный комплекс «АлтГТУ-ИСМАН». 11.05.2005 приказ ректора АлтГТУ и директора ИСМАН
5. Научно-образовательная лаборатория ТГТУ-ИСМАН при Тамбовском государственном техническом университете. 11.09.2005 приказ ректора ТГТУ и директора ИСМАН

Публикации ИСМАН

	2009 г.	2010 г.
Статьи в российских журналах	71	68
Статьи в зарубежных журналах	42	34
Организация конференций	2	3
Доклады на российских Конференциях	120	68
Доклады на международных Конференциях	75	96
Выставки	2	2
Патенты		
подано	5	8
получено	10	9

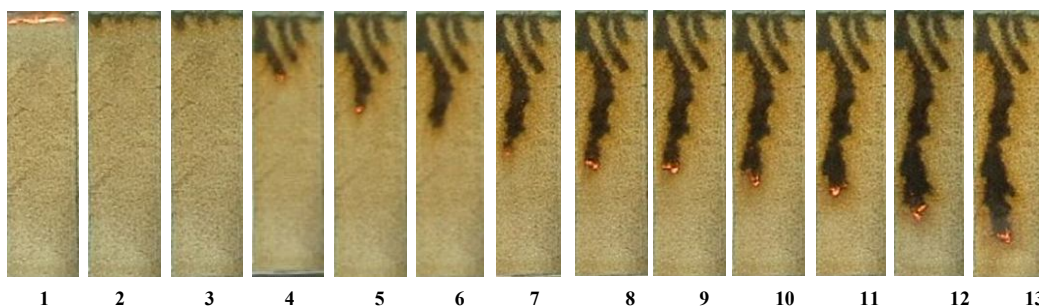
Новые фундаментальные результаты в области горения, взрыва и использования этих процессов для синтеза материалов

На примере экзотермического проточного реактора методами математического моделирования изучены критический хаос и его влияние на динамику перехода от стационарного режима к периодическому. Показано, что превращение стационарного режима в какой-либо другой всегда проходит стадию хаоса.



Эволюция частотного спектра температуры реактора при переходе числа Зельдовича через границу колебательной неустойчивости.

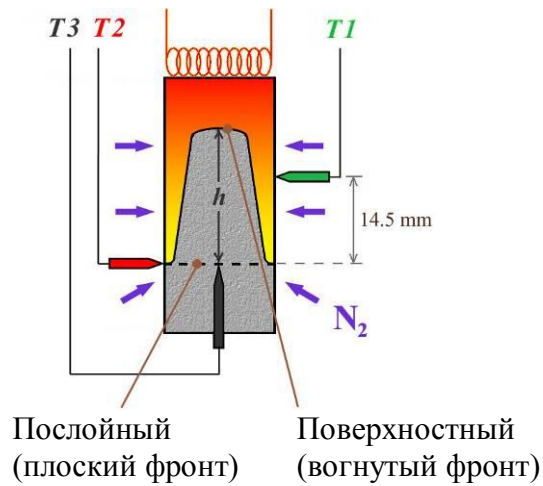
Экспериментально исследовано распространение неустойчивых волн фильтрационного горения и изучен характер распространения фронта горения после потери устойчивости при спутной фильтрации газа. Показано, что наряду с физико-кинетическими параметрами пористой среды, пространственный масштаб является одним из основных факторов, определяющих конфигурацию и динамику фронта горения. В реакторах большого диаметра, представляющих практический интерес, плоский фронт горения теряет устойчивость и реакция заполняет лишь часть сечения канала, распространяясь в виде «фингера».



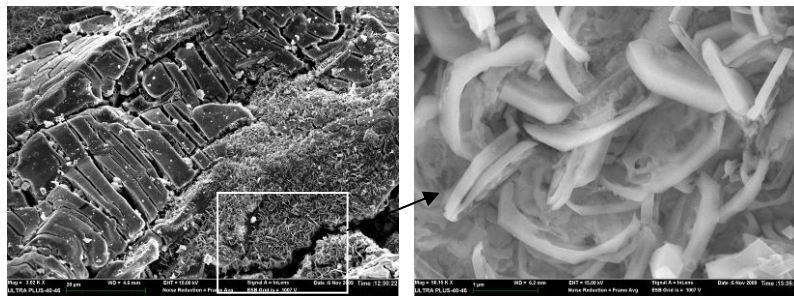
Видеокадры распространения фронта горения в широком плоском канале, заполненном пористым горючим, при спутной (сверху – вниз) фильтрации окислителя.

(1) – инициирование плоской волны, (2 – 4) – возникновение и развитие возмущений в плоском фронте, (5-13) – формирование и распространение фронта горения в виде «фингера».

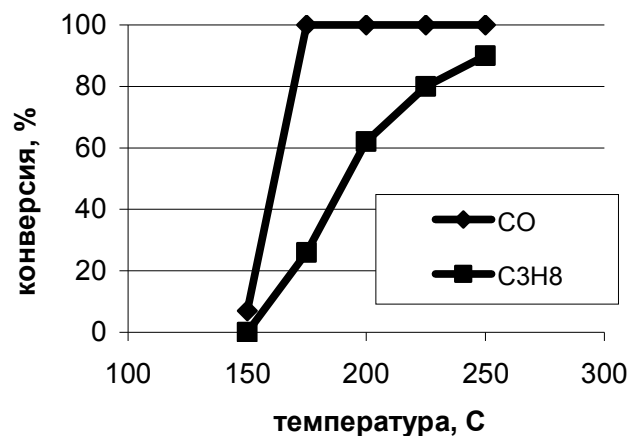
Предложено и экспериментально реализовано определение режима фильтрационного горения по показаниям термопар, расположенных в одном сечении в центре и на поверхности образца. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов позволяет сделать вывод об их удовлетворительном согласии.



Разработаны научные основы технологии получения новых интерметаллидных полиметаллических катализаторов на железо-никелевой основе, предназначенных для очистки отработавших газов посредством глубокого окисления (дожигания) оксида углерода (CO) и углеводородов (СН_х) на поверхности катализатора до уровня гигиенических нормативов. Наноструктурированная поверхность катализаторов обеспечивает высокий уровень их каталитической активности. Это в сочетании с более низкой, по сравнению с никелевыми катализаторами, стоимостью делает новые катализаторы перспективными для использования в реакторах каталитической очистки газовых выбросов техногенной природы.



Микроструктура поверхности катализаторов Ni-Fe-Co-Mn



Зависимость конверсии пропана и CO от температуры полиметаллического катализатора

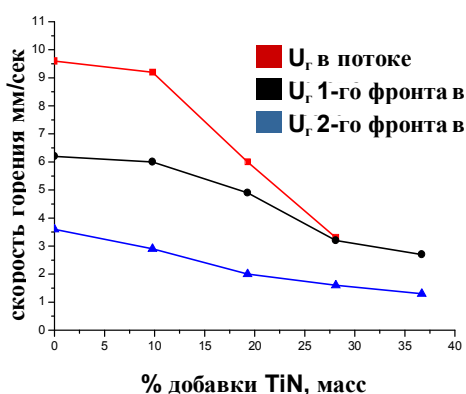
Впервые показано сильное влияние конвективного движения жидкофазных и газообразных компонентов на феноменологию и механизм химического превращения и структурообразования при горении гетерогенных систем. Установлено, что конвекция, возникающая в условиях естественной и искусственной гравитации в системах металл–неметалл, металл–газ и термитных смесях, интенсифицирует тепло- и массоперенос и химическое превращение в волне горения. Это обеспечивает полноту химического превращения и способствует получению продуктов синтеза (керамики и композиционных материалов) с однородным по объему химическим и фазовым составом, с субмикронной и даже наноразмерной структурой и уникальными физико-механическими характеристиками (высокими прочностью, твердостью, каталитической активностью и др.).

Установлено, что при горении смеси Ti+0,5C в потоке азота по пористому образцу распространяются два фронта (фронт карбидизации и азотирования). Несмотря на то, что температура горения смеси Ti+0,5C в потоке азота выше, скорость распространения фронта карбидизации в потоке азота ниже, чем в потоке аргона.

Фотография процесса горения Ti+0,5C в потоке азота



Зависимость скорости горения смеси от TiN масс. % в шихте при $P_{\text{верх.торец}} = 2\text{атм}$, и $P_{\text{нижний торец}} = 1\text{атм}$

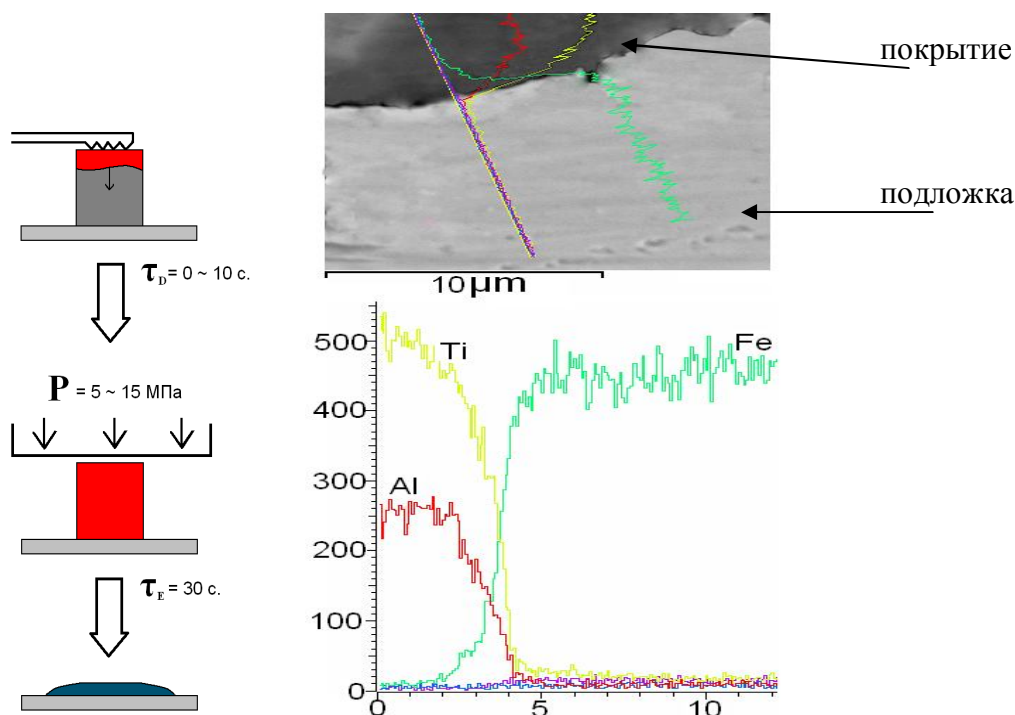


Установлен факт аномально высокого значения диэлектрической проницаемости нанодIAMAZОВ (и водной суспензии на их основе), полученных при детонации взрывчатого вещества (тротил-гексоген). Обнаруженный эффект имеет большие перспективы практического использования, в частности, при создании нового поколения конденсаторов электрической энергии.

Диэлектрические проницаемости порошков (1500 → 0.01 мкм) при 1 кГц

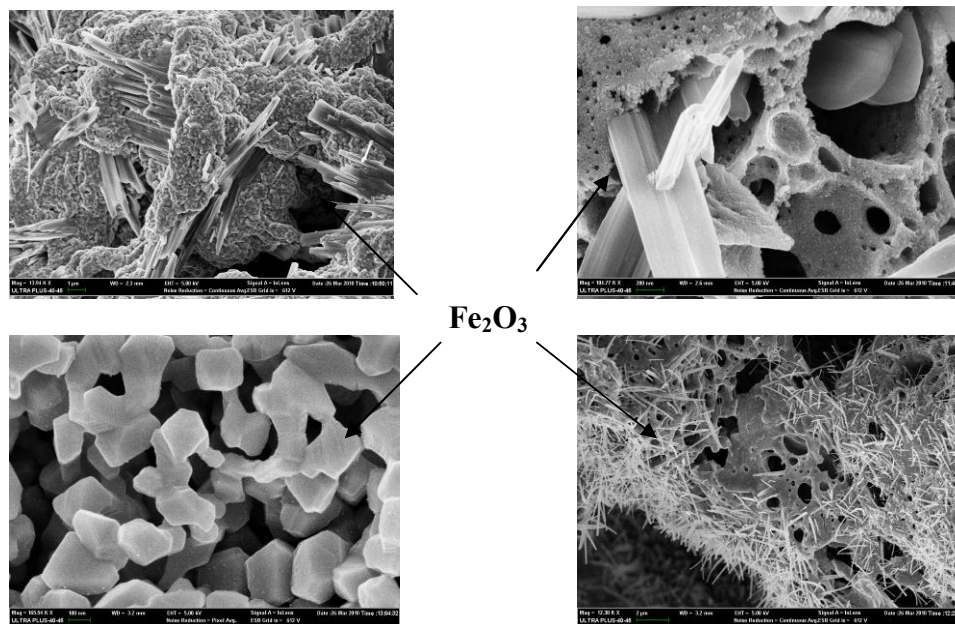
Состав	размеры кристаллов, мкм				
	монокристаллы	1500	≤ 500	≤ 100	≤ 0.01
LiF	8.6	15.3	23.2	41.1	$6.0 \cdot 10^5$
NaCl	5.3	39.8	97.0	$7.5 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^5$
KBr	4.8	9.0	23.2	60.4	$3.7 \cdot 10^4$
алмаз	5.75	7.50	8.80	31.4	$7.0 \cdot 10^6$

Методом свободного СВС-сжатия получены МАХ-материалы на основе Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 . Установлено, что МАХ-материалы на основе системы Ti–Al–C обладают способностью к формуемости и получению компактных изделий. Найдены зависимости степени деформации этих материалов от технологических условий синтеза: времени задержки и давления. Изучен характер взаимодействия между расплавленными продуктами горения и поверхностным слоем стальной подложки.

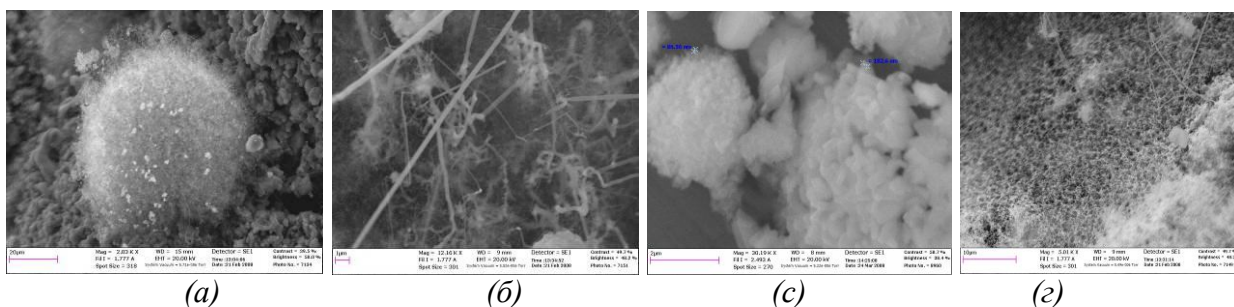


Развита теория распространения пламени и взрыва газов, учитывающая разветвленно-цепной характер этих процессов. Теория адекватно объясняет основные наблюдаемые закономерности процессов, в том числе не находившие объяснения ранее, такие, например, как зависимость концентрационных пределов и скорости распространения пламени от малых примесей. Предсказаны и обнаружены новые закономерности, в том числе зависимость скорости дефлаграционного распространения пламени и его перехода в детонацию от химической структуры малых присадок. Предсказан и экспериментально показан разветвленно-цепной характер химических процессов в режиме детонации смесей водорода и синтез газа с воздухом. Выявлена зависимость характеристик детонации от молекулярного строения малых присадок. В соответствии с развиваемой теорией экспериментально показано, что с помощью предложенных ингибиторов детонационную волну можно разрушить на любом заданном расстоянии от места ее возникновения. С учетом основных стадий разветвления и обрыва цепей и их констант скорости осуществлено математическое моделирование ингибирования детонации, адекватно объясняющее все наблюдаемые закономерности.

Показана возможность управления микроструктурой и морфологией целевого продукта путем регулирования кислотности раствора, исходной концентрации растворенных веществ и температурного режима (на примере оксида железа).



На основе изучения горения кремния в азоте в присутствии органических добавок (тетрафенилсилан $C_{24}H_{20}Si$, трифенилсилол, $C_{18}H_{15}SiOH$, нафталин $C_{10}H_8$, дипиридил $(C_6H_4N)_2$, акриламид $C_2H_3CONH_2$) обнаружен эффект интенсификации процесса, обусловленный образованием и взаимодействием радикалов, интенсифицирующими массоперенос реагентов по механизму газового транспорта. Такой переход самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режим газозаженного горения приводит к образованию ультрадисперсных и наноразмерных продуктов различной морфологии.



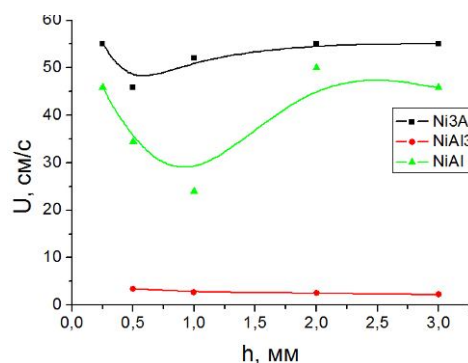
(а) (б) (с) (z)

Морфология продуктов горения: а,б – SiC; в,г – Si₃N₄

Определены условия полного диспергирования жидкофазных продуктов горения и управления формированием гранул тугоплавких материалов различного диаметра в процессе горения высокотемпературных составов с открытой поверхностью. Данный процесс при атмосферном давлении протекает во фронтальном режиме, сопровождаясь сильным диспергированием жидкофазных продуктов. Аномально высокая скорость распространения фронта определяется течением двухфазного потока (газ, капли продукта) вдоль открытой поверхности.

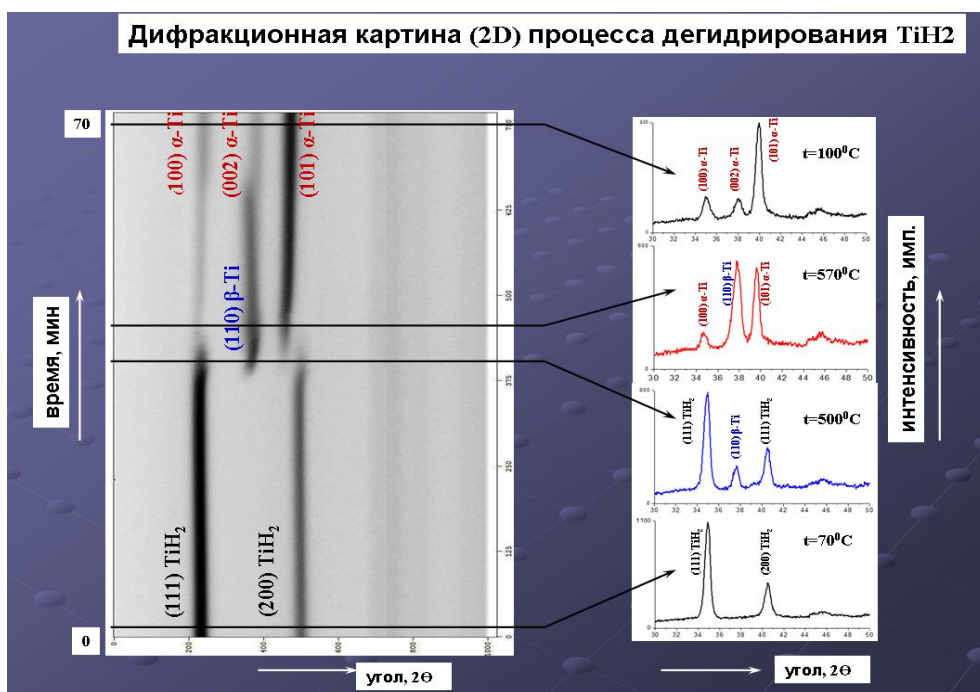


Горение термитной смеси с открытой поверхностью.



Влияние толщины слоя термитной смеси на скорость горения смесей NiO-Al

Впервые исследован процесс термического разложения TiH_2 в вакууме при температуре до $5700C$. Процесс носит двухстадийный характер. Первый этап связан с фазовым переходом исходного TiH_2 в твердый раствор водорода в $\beta-Ti$. На второй стадии наблюдается полиморфное превращение твердого раствора на основе $\beta-Ti$ в твердый раствор на основе $\alpha-Ti$. Сопоставление кинетики газовой выделению, дифракционной картины и термограммы процесса, показало, что температура, при которой происходят заметные изменения фазового состава порошкового гидрида титана, составляет $425-4500C$.



Получен порошок титана, который вследствие двукратной перестройки кристаллической решетки приобретает активную структуру поверхности – содержит наноразмерные элементы структуры (70-100 нм) в виде характерных слоев гидрирования, трещин, наростов и превосходит отечественные аналоги по химической чистоте (по кислороду, железу и т.д.). Применение порошка Гид в новых материалах, получаемых СВС-прессованием, показало возможность использования Гид в сплаве Ti-Al-Si₃N₄-C для мишеней магнетронного распыления, применяемых для нанесения покрытий, в сплаве Ti-Al-Nb-Cr, для авиакосмической техники (на основе Гид получен сплав с наиболее высокой твердостью и прочностью по сравнению со сплавами, полученными при использовании отечественных аналогов).

Новые результаты прикладного характера

Разработка нестандартного оборудования и технической документации на новые процессы и продукты

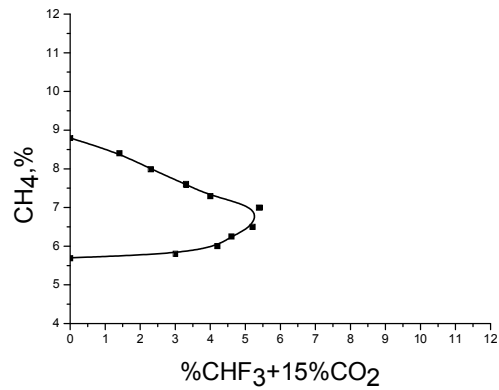
- ❑ **Чертежи комплектующих узлов установки дегидрирования повышенной производительности:**
 - ✓ Дегидратор ДГ-09, № 774.00.000 (рабочий объем 2,5 литра)
 - ✓ Вакуумная линия (Dy=25мм) в металле, №783.00.000
 - ✓ Сорбционная ловушка для очистки водорода, №786.00.000
- ❑ **Конструктивное решение (ТЗ и эскизный проект) камеры сжигания по программе «КА «Фотон-М» - ФГУП ГНПРКЦ «ЦСКБ-Прогресс», ФГУП ЦНИИмаш и ИСМАН**
- ❑ **Электронные базы данных по фондам научно-технической документации ИСМАН:**
 - ✓ ГОСТы в наличии (более 5 тыс. шт.)
 - ✓ Методики контроля продукции (ГОСТовские и стандартизованные в ИСМАН)

Получены СВС-электроды с наноразмерными структурными составляющими из порошков неорганических материалов микронного размера. Показано, что получение наноразмерных элементов структуры регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым пластическим деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии. Полученные СВС-электроды обладают равномерным распределением фаз по объему образца, низкой пористостью (не более 5%) и высокой микротвердостью (до 2100 кг/мм²). Нанесенные покрытия методом электроискрового легирования СВС-электродами увеличивают износостойкость инструментов в 2-4раза, уменьшают коэффициент трения в паре покрытие-сталь на 25%.

Материал	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
Быстрорежущая сталь (P18, P9, P6M5)	750-800
Торговые марки металлокерамических твердых сплавов (BK8, BK6, T15K6)	1200-1900
Специальные марки твердых сплавов (ТТ20К9, ТТ7К12)	1600-2300 (до 3200)
Режущая керамика (TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃)	1500-2200 (до 2800)
СВС-электрод TiC-TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (СВС-экструзия)	1800-2100

Проведены успешные испытания предотвращения воспламенения и взрыва водорода в объеме 4 кубических метра, получившие одобрение межведомственной комиссии, включающей представителей различных заинтересованных организаций, в том числе ОАО «Концерн Энергоатом», Белоярской АЭС, ОАО СПб АЭП. В настоящее время на Белоярской АЭС проводятся подготовительные работы для натуральных испытаний по предложенному методу.

Разработан новый более эффективный экологически чистый ингибирующий состав для предотвращения взрыва метано-воздушных смесей.

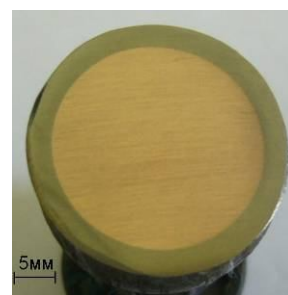
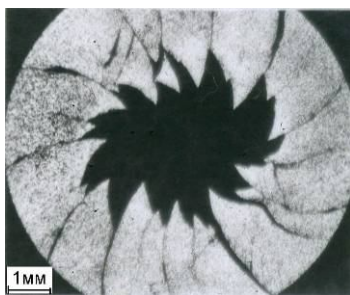


Область воспламенения метана

Теоретически и экспериментально исследованы особенности объемной деформации титана, определяемые типом кристаллической решётки и степенью деформации. Установлены закономерности изменения структуры титана в условиях высокоскоростного нагружения. Определены критические условия локализации пластической деформации и оптимальные параметры сварки взрывом. Выявлено инициирование взрывоподобного режима горения частиц титана за счет растворенных газов, а в объеме ударно-сжатого газа резкое повышение температуры в сварочном зазоре и нарушение термодинамических условий сварки взрывом. Для исключения горения титана предложено заполнять сварочный зазор инертным газом. Выявлено изменение механизма деформации титана в процессе нагружения обусловленное нагревом поверхности титана ударно-сжатым газом в процессе сварки взрывом до температур фазового перехода 800-900°C и подавлении процесса локализации на поверхности соударения титана с медным стержнем.

В результате исследования решены проблемы:

1. Нестабильность процесса на длине более 30 диаметров;
2. Появление трещин в плакирующем слое при объемной деформации титана;
3. Образование интерметаллидов меди и титана в зоне соединения.



$\varepsilon_r=0,1$



$\varepsilon_r=0,6$



$\varepsilon_r=0,6$

Разработана технология синтез нитрида алюминия с различной формой частиц и разным химическим и гранулометрическим составом для решения новых важных практических задач:

- изготовление металлизированных теплопроводящих подложек для СВЧ-техники;
- производство лигатуры для титановых и алюминиевых спецсплавов, используемых в аэрокосмической технике;
- изготовление теплопроводящих диэлектрических подложек для нужд атомной промышленности;
- создание сплава на основе нитридов алюминия и ванадия для использования в оборонной технике.

Разработан и создан перспективный конструкционный материал на основе $MoSi_2$ - WSi_2 для авиационного двигателестроения и нагревательных устройств

Свойства керамики на основе CBC - Al - $MoSi_2$ / WSi_2 , полученной методом горячего прессования

№ п/п	Вид и количество добавки, масс. %	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа		Микротвердость Н _v , ГПа
			вдоль направления прессования	перпендикулярно направлению прессования	
1	-	6,12	150 ± 25	185 ± 20	10,5
2	Y ₂ O ₃ , 5 %	6,17	262 ± 25	280 ± 30	11,3
3	ZrO ₂ , 5 %	5,95	227 ± 30	292 ± 25	9,7

Обобщение результатов по воспламеняемости газовзвесей углей (ГВ) в реакторе, стенки которого покрыты порошком антрацита

Тип угля размер 90 мкм	Концентрация природного газа в кислороде, %			
	33	9	4.5	0
Д Длинно-пламенный	-	-	-	+
СС Слабо-спекаемый	-	+	+	+
А антрацит	+	-	+	+

+ воспламенение, - воспламенения нет

- газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, проявляют значительное ингибирующее воздействие на воспламенение и горение гибридных угольных газовзвесей;
- чем больше летучих соединений содержит угольный порошок, использованный для создания газовзвеси, тем при больших концентрациях кислорода происходит ее воспламенение.

Премии и награды в 2009 году

Премия Губернатора Московской области за 2009 год за выдающиеся заслуги перед Московской областью в номинации *«За достижения в области науки»* за работу *«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых многофункциональных материалов с контролируемой структурой и свойствами»* присуждена творческому коллективу научных работников Учреждения Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук

- » Андрееву Дмитрию Евгеньевичу
- » Бажину Павлу Михайловичу
- » Пугачевой Елене Викторовне

Результаты выставочной деятельности

12-й Московский международный Салон промышленной собственности «Архимед»

Диплом и Золотая медаль

«Способ окрашивания и текстурирования поверхности полимеров и состав для осуществления способа»

Разработчик: Климчук Е.Г.

Диплом и Золотая медаль

«Способ получения порошковых материалов на основе алюминидов металла»

Разработчики: Вершинников В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.

Диплом и Серебряная медаль

«Газопроницаемая мембрана из неорганического материала»

Разработчики: Боровинская И.П., Уваров В.И.

Диплом Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

«Управляемый синтез функциональных имплантатов»

Разработчики: Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Шишковский И.В.

9-й Московский международный салон инноваций и инвестиций Г. Москва, ВВЦ, 26-29 августа 2009г.

Диплом и золотая медаль

«Способ получения биомедицинского материала и материал, полученный этим способом»

Разработчики: С.Г. Вадченко, О.К. Камынина, А.Е. Сычев, Е.А. Крылова, И.Г. Плащина, И.И. Селезнева, А.С. Григорьян, А.К. Топоркова

Диплом и серебряная медаль

«Комбинированный вращающийся анод рентгеновской трубки и способ его получения»

Разработчики: В.П. Кобяков, В.А. Бунин, И.П. Боровинская

«Способ окрашивания и текстурирования поверхности полимеров и состав для осуществления способа»

Разработчики: Е.Г. Климчук

Премии и награды в 2010 году

Премия Губернатора Московской области за 2010 год по номинации «За достижения в области науки» за цикл работ «Передовые технологии получения неорганических материалов для широкого применения в промышленности» присуждена творческому коллективу научных работников Учреждения Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

- » **снс, к.т.н. Закоржевскому В.В.**
- » **снс, к.т.н. Вершинникову В.И.**
- » **снс, к.т.н. Горшкову В.А.**

Результаты выставочной деятельности

13-й Московский международный Салон промышленной собственности «Архимед»

Диплом и Золотая медаль

«Способ получения порошковых материалов на основе алюминиды никеля и алюминиды титана»

Разработчики: В.И. Вершинников, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов

Диплом и Серебряная медаль

«Способ изготовления изделий из порошковых материалов»

Разработчики: В.Л. Кванин, Н.Т. Балихина, А.Г. Мержанов

Диплом и Серебряная медаль

«Способ получения хромита лантана»

Разработчики: В.А. Горшков, В.И. Юхвид

10-й Юбилейный Московский международный салон инноваций и инвестиций, г. Москва, Гостиный двор 7-10 сентября 2010 г.

Диплом и Золотая медаль

«Способ получения порошковых материалов на основе алюминиды никеля и алюминиды титана»

Разработчики: В.И. Вершинников, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов

Диплом и Серебряная медаль

«Способ изготовления изделий из порошковых материалов»

Разработчики: В.Л. Кванин, Н.Т. Балихина, А.Г. Мержанов

Публикации сотрудников ИСМАН за 2009 г.

1. В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко. Численное моделирование влияния добавок метана и химически инертных газов на нормальную скорость горения водородовоздушных смесей. Пожарная без-ть, 2009, №2, с.41-49
2. В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко, В.Ю. Навценя. Двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов и промоторов горения газовых смесей. Пожарная без-ть, 2009, №3, с.40-51
3. В.В. Азатян, Д.И. Бакланов, И.А. Болодьян, Г.К. Ведешкин, А.Н. Иванова, И.А. Набоко, Н.М. Рубцов, Ю.Н. Шебеко. Невозможность теплового взрыва гремучей смеси без цепной лавины. Кинетика и катализ, т.50, №2, 2009. с. 176-181
4. В.В. Азатян, И.А. Болодьян, В.Ю. Навценя, Ю.Н. Шебеко. Роль конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей в процессах горения. Пожарная без-ть, №1, 2009. с. 1-7.
5. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarsky, G.V. Bichurov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov. Gaseous nature of the reaction of Si-N bond formation in self-propagation high-temperature synthesis of silicon nitride by means of an azide method, Mendeleev Communications, 2009, V.19. P.45-46
6. Nikolai M. Rubtsov, and Boris S. Seplyarskii, On the nature of an upper concentration limit of flame propagation in an H₂ + air mixture, Mendeleev Commun., 2009, 19, 227-229.
7. Victor I. Chernysh, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii and Georgii I. Tsvetkov, Features of initiation of spherical flames in mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen in the presence of inert aditiives. Mendeleev Commun., 2009, 19, 230-232.
8. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov. Investigation into self-ignition in chain oxidation of hydrogen, natural gas and isobutene by means of high-speed colour cinematography, Mendeleev Commun., 2009, 19, 346-349.
9. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропилена и природного газа, Теоретические основы химической технологии, 2009, т. 43, №2, С. 187-193
10. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Особенности фазообразования в газофазных реакциях горения и пиролиза в условиях высокочастотного разряда, Теоретические основы химической технологии, 2009, т. 43, №4, С. 379-384
11. Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ВБЛИЗИ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ, ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, т. 83, №10, с. 1884-1887.
12. Н.М. Рубцов. О некоторых ошибочных гипотезах в кинетике цепных процессов. ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 8, с. 1596-1600
13. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarsky, G.I. Tsvetkov, V.I. Chernysh. Thermal ignition of coal-gas suspensions containing natural gas and oxygen, Mendeleev Communications, 2009, V.18, P.340-341
14. Т.И. Игнатьева, О.М. Милосердова, В.Н. Семенова, И.П. Боровинская. Перспективные материалы, № 3, с.82-87
15. В.И. Вершинников, И.П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов титана и никеля с участием регулирующих добавок. Порошковая металлургия, 2009, № 9/10, с. 54-59.
16. V.I. Vershinnikov and I.P. Borovinskaya. Fine TiAl and NiAl powders by SHS with a reduction stage. International Jornal of Self-Propagating High-Temperature Syntesis, Vol. 18, No. 2, 2009, pp. 97-101.
17. Т.В. Баринаова, И.П. Боровинская, В.И. Ратников, А.Ф. Беликова. Синтез и проводимость керметного материала на основе Zn₂SnO₄. Неорганические материалы, 2009, т. 45. №1. с.1-5

18. V.K. Prokudina, I.P. Borovinskaya, V.I. Ratnikov, and A.G. Merzhanov. The Standardization and Certification of Innovation Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2009, Vol. 50, No. 1, pp. 39–46. Original Russian Text © V.K. Prokudina, I.P. Borovinskaya, V.I. Ratnikov, A.G. Merzhanov, 2009, published in *Izvestiya VUZ. Tsvetnaya Metallurgiya*, 2009, No. 1, pp.35-42.
19. В.П. Кобяков, Т.В. Барина, В.И. Ратников, И.П. Боровинская. Микроструктура и состав продуктов СВС порошковых многокомпонентных оксидных смесей с алюминием и графитом. // *Неорганические материалы*. 2009, т.45, № 5, с.1-8.
20. T.V. Barinova, I.P. Borovinskaya. Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: 1. Effect of Dopants on Combustion Phenomenology. *Int. J. of SHS*, 2009, vol.18, no 1, pp.25-29.
21. T.V. Barinova, I.P. Borovinskaya. Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: Composition of Combustion Products. *Int. J. of SHS*, 2009, vol.18, no 1, pp.30-33.
22. В.Н. Борщ, С.Я. Жук, Н.А. Вакин, К.Л. Смирнов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Катализаторы глубокого окисления монооксида углерода на силиконовых носителях // *Катализ в промышленности*, № 2, 2009 с. 7–13
23. Y.S. Zhao, Y. Yang, J.T. Li, I.P. Borovinskaya, and K.L. Smirnov. Temperature Factor in Tailoring the Morphology of Y- α -SiAlON Microcrystals Fabricated by Combustion Synthesis. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2009, v. 18, № 2, p. 87–91.
24. V.N. Borshch, S.Ya. Zhuk, N.A. Vakin, K.L. Smirnov, I.P. Borovinskaya, and A.G. Merzhanov SHS-Produced b-Sialons as Supports for Oxidation Catalysts // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2009, v. 18, № 1, p. 38-41.
25. В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская. Синтез нитрида кремния в режиме горения с использованием ультрадисперсных порошков кремния. *Порошковая металлургия*. №7/8, 2009, стр. 3-9.
26. Т.П. Ивлева, А.Г. Мержанов. Физика горения и взрыва. 2009, т. 45, № 5, с. 33–41.
27. I. Shishkovsky, Yu. Morozov, I. Smurov. *Applied Surface Science*, 2009, v. 255, No. 10, pp. 5565-5568
28. I. Shishkovsky, Yu. Morozov, Y. Yadroitsev, I. Smurov. *Applied Surface Science*, 2009, v. 255, No. 24, pp. 9847-9850
29. Yu.M. Shulga, V.M. Martynenko, S.A. Baskakov, G.V. Shilov, A.N. Trukhanenok, A.F. Shestakov, Yu.G. Morozov, T.N. Fursova, A.V. Bazhenov, V.N. Vasilets. *Phys. Status Solidi RRL*, 2009, v. 3, No. 2, pp. 43–45
30. В.М. Мартыненко, С.Н. Поляков, Н.В. Человская, В.В. Опенько, Е.В. Скокан, Л.Н. Блинова, Ю.А. Добровольский, Ю.Г. Морозов, В.Ф. Разумов, Д.В. Щур. *Журнал неорганической химии*, 2009, т. 54, № 3, с. 387-392
31. S.E. Zakiev, L.P. Kholpanov, M.V. Kuznetsov, Yu.G. Morozov, I.P. Parkin, Features of power engineering in poor electric conductive moving media with induction fields, *International Journal of SHS*, 2009, v. 18, N 2, pp.76-86
32. Ю.Г. Морозов, М.В. Кузнецов, О.В. Белоусова. Генерация электрических потенциалов при гетерогенном горении в системах, содержащих химические элементы VI группы, *Химическая физика*, 2009, т. 28, №10, с.58-64
33. M.V. Kuznetsov, Yu.G. Morozov. Generation of electric signals during combustion of heterogeneous condensed systems, *International Journal of SHS*, 2009, v.18, N1, pp.66-67
34. I.V. Shishkovski, Yu.G. Morozov, M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin. Electromotive force (EMF) measurements of combustion wave during layer-by-layer surface laser sintering of exothermal powder compositions, *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, 2009, v.11, N18, pp. 3503-3508
35. I.V. Shishkovsky, M.V. Kuznetsov, Yu.G. Morozov. Computer-controlled synthesis of orthopedic implants, *International Journal of SHS*, 2009, v.18, N2, pp.137-138

36. Н.И. Лагунцов, А.В. Крюков, И.М. Курчатов, В.Н. Тронин, В.И. Уваров. Несимметрические эффекты газопереноса в мембранах: течение разреженного газа в 3d-канале с неоднородной поверхностью. Мембраны. №1 (41), 2009, с. 33-38.
37. В.П. Кобяков, Т.В. Барина, В.И. Ратников. Синтез, фазовый состав и микроструктура керамических материалов на основе Al₂O₃/TiC. Неорганические материалы. 2009, т.45, № 2, с.1-9.
38. K.L. Smirnov. Spark Plasma Sintering of SiAlON Ceramics. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, v. 18, № 2, p. 92-96.
39. Y.S. Zhao, Y. Yang, J.T. Li, I.P. Borovinskaya, and K.L. Smirnov. Microstructure Formation of Y- α -SiAlON under Infiltration Assisted Combustion Synthesis. Non-equilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmosphere (ed. by G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik), Moscow: TORUS PRESS, 2009, pp. 249-254.
40. Д.Л. Гурьев, Ю.А. Гордополов, Н.Г. Зарипов, Р.Р. Кабиров / Ударный синтез и микроструктура сплава Ti-Al // Физика горения и взрыва, 2009, т.45, №1, С.117-124
41. G.A. Emelchenko, I.G. Naumenko, V.A. Veretennikov, Yu.A. Gordoplov / Shock consolidation of nanopowdered Ni // Materials Science and Engineering A, 503 (2009), pp.55–57
42. Ю.А. Гордополов, И.С. Гордополова. Расчёт метания пластины скользящей детонационной волной. Научно-технический сборник «Взрывное дело», 2009, №102/59, С.3-16
43. Ю.А. Гордополов, И.С. Гордополова. Движение стенки цилиндрической оболочки под действием продуктов скользящей детонации. Научно-технический сборник «Взрывное дело», 2009, №101/58, С.43-50
44. С.С. Бацанов, Ю.А. Гордополов. Влияние фазовых превращений в продуктах ударно-волновых реакций на скорость движения фронта реакции. Российский журнал физической химии А, 83, С.1199-1200, 2009.
45. S.M. Gavrilkin, S.S. Batsanov, Yu.A. Gordoplov, A.S. Smirnov. Effective Detonation Synthesis of Cubic Boron Nitride. Propellants, Explos.Pyrotech., Vol. 34, №6, 2009, pp.1-3.
46. С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов, Е.В. Петров, Д.В. Рихтер, А.В. Полетаев. Особенности разрушения металлов при импульсном нагружении. «Деформация и разрушение материалов» № 7, 2009.- С.7-12
47. С.С. Бацанов. Объёмная зависимость модулей упругости неорганических веществ. Неорган.матер., 46, 2009, 509-512
48. С.С. Секоян, В.Р. Шлегель, С.С. Бацанов, С.М. Гаврилкин, К.Б. Поярков, А.А. Гурков, А.А. Дуров. Влияние пористости и дисперсности на скорость распространения звуковых волн. ПМТФ, 2009, 50, № 4, 121-127
49. С.С. Бацанов. Термодинамическая причина расслоения молекулярных смесей под давлением и детонационный синтез алмаза. Ж. физ. хим., 2009, 83, 1591-1593
50. С.С. Бацанов. Кристаллохимия высоких давлений, Ж. структ. хим., 2009, 50, S107 – S110
51. С.С. Бацанов. Динамические критерии плавления-кристаллизации. Ж. физ. хим., 83, 2024-2029
52. С.М. Гаврилкин, К.Б. Поярков, Б.В. Мачеевич, С.С. Бацанов. Диэлектрические свойства алмазных порошков. Неорган. матер., 2009, 45, 1055-1056
53. К.Б. Поярков, С.М. Гаврилкин, С.С. Бацанов. О поляризации ионных кристаллов. Ж. физ. хим., 2009, 83, 2185-2186
54. С.С. Бацанов, К.Б. Поярков, С.М. Гаврилкин. Влияние атомной структуры на диэлектрические свойства наноматериалов. Доклады Академии наук, Физика, 2009, 428, 322-324
55. С.Н. Буравова, Механизм разрушения твердых тел при контактной импульсной нагрузке. Особенности структуры фронта детонационной волны в смеси нитрометана с ацетоном. «Взрывное дело» № 102/59, 2009 С.27-39

56. А.Ф. Гордюхин, В.А. Горбачёв, А.А. Дерibas, В.А.Чобанян, Н.В. Шевченко. Актуальные проблемы организации промышленного получения детонационного нанокремнезёма из утилизируемых взрывчатых веществ. Вооружение. Политика. Конверсия, №4, 2009, стр. 34-39
57. Р.Д. Капустин, Л.Б. Первухин, С.Е. Мойзис. Экспериментально-теоретическое исследование процессов термохимического синтеза муллитовых структур в огнеупорном покрытии на основе материала марки М-1. Ползуновский вестник, Гос. тех. ун-т, Барнаул, 2009. - №1-2, 267-272
58. С.Ю. Бондаренко, Д.В. Рихтер, О.Л. Первухина, Л.Б.Первухин. Определение параметров ударно-сжатого газа в сварочном зазоре впереди точки контакта при сварке взрывом. Автоматическая сварка. №11, 2009, С.46-48
59. О.Л. Первухина, Л.Б. Первухин, А.А. Бердыченко, Л.Д. Добрушин, В.Г. Петушков, Ю.И. Фадеенко. Особенности сварки взрывом стали с титаном в защитной атмосфере. Автоматическая сварка №11, 2009, С.23-26
60. А.А. Бердыченко, Л.Б.Первухин, О.Л. Первухина. Эволюция структуры титана в зоне соединения, полученного сваркой взрывом. Металловедение и термическая обработка металлов. 2009, №10
61. Л.Б. Первухин, Д.В. Рихтер, О.Л. Первухина, С.Ю. Бондаренко. Образование дефектов сплошности при производстве двухслойных крупногабаритных листов сваркой взрывом и связь их с процессами, идущими в сварочном зазоре впереди точки контакта. Сварочное производство, 2009.- №7 - С.32-37.
62. Л.Б. Первухин, О.Л. Первухина, Д.В. Рихтер. Развитие технологии и производства биметалла сваркой взрывом в России. Технология машиностроения, 2009.- №9 - С.5-11.
63. Л.Б. Первухин, О.Л. Первухина. Особенности взрывчатых веществ для промышленного производства биметаллов сваркой взрывом. Научно-технический сборник. Взрывное дело № 102/59, 2009 г.
64. V.S. Trofimov, O.V. Trofimov. A caloric equation of state a condensed medium derived based on generalized hugoniot curves. Russian journal of physical chemistry. В. 2009. Vol.3. No 1. p.108-110
65. В.С. Трофимов. Теория турбулентной детонации. Доклады Академии Наук, Физическая химия, 2009, т. 428, № 6, С.777-779
66. A.V. Linde, R.-M. Marin-Ayral, D. Granier, F. Bosc-Rouessac, V.V. Grachev. Synthesis of cubic niobium nitride by reactive diffusion under nitrogen pressure, Materials Research Bulletin, 2009, vol. 44, no.5, pp. 1025–1030.
67. A.V. Linde, R.-M. Marin-Ayral, V.V. Grachev. Surface and Layer-by-Layer Modes of Niobium Combustion in Nitrogen Gas: Experiment and Theory, International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis, 2009, vol.18, no.3, pp.145-150.
68. A.V. Linde, V.V. Grachev, R.-M. Marin-Ayral. "Self-propagating High-temperature Synthesis of cubic niobium nitride under high pressures of nitrogen", Chemical Engineering Journal, 2009, vol. 155, no. 1-2, pp. 542-547
69. A.V. Linde, R.-M. Marin-Ayral, F. Bosc-Rouessac, V.V. Grachev. Effect of Nitrogen to Niobium Atomic Ratio on Superconducting Transition Temperature of delta-NbN_x Powders*, International Journal of Self-propagating High- temperature Synthesis, 2009, vol.18, no.4
70. V.P. Kobayakov, G.P. Lopukhov, M.A. Sichinava, V.G. Mel'nik, and I.N. Garanzha. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 1, pp. 64–65.
71. В.П. Кобяков, Л.Б. Машкинов, М.А. Сичинава. ТВТ, 2009, т.47, № 1, с.125-128.
72. V.P. Kobayakov. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 2, pp. 109–112.
73. V.P. Kobayakov, G.P. Lopukhov. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 2, pp.113–116.
74. П.М. Кришеник, К.Г. Шкадинский. Химическая физика, 2009. Т.28, №1, С.38-45.

75. Н.И. Ваганова, Э.Н. Руманов. ЖЭТФ. 2009, т.135. С.157-165
76. Л.К. Израилева, Э.Н. Руманов. Поверхность. 2009, №4. с.27-28
77. Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр Закономерности горения смесей $Ti+0.5C$ и $Ti+C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа. Физика горения и взрыва, 2009 г., №1, стр. 30-37.
78. A.P. Aldushin, A. Bayliss, V.J. Matkowsky. Combustion and Flame. 2009. v.156. pp. 2231 - 2251.
79. А.П. Алдушин, Б.Ш. Браверманн. ДАН. Физическая химия, 2009. т.247. N3. с.1-4
80. А.С. Рогачёв, Ф. Барас, С.А. Рогачёв. Физика горения и взрыва, 2009, т.45, №4, с.147-155.
81. С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев. Углерод в карбиде бора. Кристаллическая структура В11.4С3.6. Журнал неорганической химии. 2009, т. 54, № 2, с.1 - 8.
82. В.И. Ратников, В.К. Прокудина, А.Ф. Беликова, Н.В.Сачкова. Получение порошка титана из титановой губки СВС-гидрированием и дегидрированием. Известия ВУЗов. Порошковые материалы и функциональные покрытия. 2009, N 4, с.25-30.
83. В.Н. Санин, В.И. Юхвид, А.Е. Сычев, Н.В. Сачкова, М.Ю. Ширяева. Влияние микрогравитации на состав продуктов СВС смеси $NiO+Ni+Al+WC$. Неорганические Материалы. 2009. Т. 45, № 6, С. 694–703.
84. A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, and N.V. Sachkova. Simultaneous Synthesis and Joining of a Ni–Al-Based Layer to a Mo Foil by SHS. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol.18, No. 3, pp. 213–216.
85. N. Sanin, V.I. Yukhvid, A.E. Sytshev and N.V. Sachkova. Liquid-Phase Final Product Formed by an SHS Reaction of NiO–Ni–Al System Under Microgravity Conditions. Microgravity Science and Technology. Published online: 27 January 2009.<http://springerlink.com/content/26604x17858p1443/?p=263eec0ad1c841b990683681e8837549&pi=20>
86. Л.Б. Машкинов. Источники дипольного образцового напряжения.// Радио, 2009, № 9, с. 31.
87. A.S. Rogachev, F. Baras. Dynamical and statistical properties of high-temperature self-propagating fronts: An experimental study. Phys. Rev. E, 2009, v. 79, Issue 2, 026214
88. Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, Ю.С. Погожев. Влияние способа механического активирования реакционной смеси на скорость распространения волны СВС-реакций и микроструктуру твердого сплава $TiC-Ni$. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2009, №3, с. 31-35.
89. F. Baras, A.S. Rogachev. Gasless combustion in $Ti-xSi$ powder mixtures. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, v. 18(4), p. 252-262.
90. O.K. Kamynina, I. Gotman, E. Gutmanas, A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, and E.N. Balikhina. Combustion Synthesis of Porous Ti–Co Alloys for Orthopedic Applications. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 2, pp. 102–108.
91. A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, and N.V. Sachkova. Simultaneous Synthesis and Joining of a Ni–Al-Based Layer to a Mo Foil by SHS. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 3, pp. 213–216.
92. A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, O.K. Kamynina, E.N. Balikhina, I.G. Plashchina, E.A. Krylova, A.S. Grigoryan, A.K. Toporkova, A.N. Konovalova and I.I. Selezneva. Materials from titanium -cobalt alloys for hybrid implants. Bulletin of experimental biology and medicine. Vol. 147, №1, pp. 160-165
93. С.Г. Вадченко. Режимы развития теплового взрыва при протекании слабоэкзотермических материалообразующих реакций. ДАН (физическая химия), 2009, т. 427, №5, с. 637-640.

94. B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, A.G. Tarasov Combustion of $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ Powder Mixtures in a Coflow of of Inert Gas. Effect of Green Density. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 1, pp.42-45
95. B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, A.G. Tarasov Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of of Inert Gas. $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ Mixtures. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, Vol. 18, No. 3, pp.157-161
96. Р.А. Андриевский, А.В. Хачоян. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов. Российский химический журнал, том LIII, № 2, 2009, стр. 4 - 13.
97. С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин. Получение интерметаллидных материалов на основе алюминиды никеля методом свободного СВС-сжатия. Инженерная физика.- №9.- 2009.- С. 25-28.
98. A. M. Stolin, D. Vrel, S.N. Galyshev, A. Hendaoui, P.M. Bazhin and A.E. Sytshev. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 18, No. 3, 2009, pp. 194-199.
99. Г.С. Баронин, А.М. Столин, В.М. Поликарпов, К.В. Шапкин, Д.В. Пугачев, Д.О. Завражин, С.Е. Звездин, Д.Е. Кобзев. Сравнительные молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики СВМПЭ-композитов жидко- и твердофазной технологии. Химическая технология, с. 16 – 21. 2009 г.
100. L.S. Stelmakh, A.M. Stolin, G.S. Baronin, A.S. Loseva «Mathemaical Simulation of Solid Phase Extrusion of Composite Materiales». Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2009 , т. 15. №1, с. 127 -135.
101. А.М. Столин, Л.С. Стельмах, М.Р. Филонов, Е.В. Замяткина. Математическая модель процесса затвердевания расплава в капилляре в условиях сверхбыстрой закалки., Материаловедение, 2009, №3, с. 13.
102. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Б.Б. Поляков, Д.С. Дворецкий. Методика теплового расчета пресс-оснастки для СВС-компактирования и разработка технологических режимов. Энциклопедия инженера-химика, №12, 2009, с.16-26.
103. О.М. Вяселев, Т.П. Кулагина, П.С. Маникин, Д.В. Пугачёв, А.М. Столин. Применение метода ЯМР для изучения топологической структуры ПТФЭ после твёрдофазной экструзии, Сб статей «Структура и динамика молекулярных систем», ISBN 978-5-8158-0677-1, МарГТУ, Йошкар-Ола, 2009, ч.1, с.108-111.
104. Н.А. Беляева, А.М. Столин, Л.С. Стельмах Режимы твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем. Инженерная физика. 2009. №1. С. 10-16.
105. В.Н. Борщ, С.Я. Жук, Н.А. Вакин, К.Л. Смирнов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов на сиалоновых носителях Катализ в промышленности, 2009, №2, с.7-13.
106. В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, В.Н. Борщ, В.И. Юхвид. СВС полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. Неорганические материалы, 2009, т.45, №7, с. 839–846.
107. V.N. Borshch, S.Ya. Zhuk, N.A. Vakin, K.L. Smirnov, I.P. Borovinskaya, and A.G. Merzhanov. SHS-Produced b-sialons as Supports for Oxidation Catalysts. Int. J. SHS, 2009, V.18, No.1, pp.38-41.
108. Х.А. Суербаев, Е.Г. Чепайкин, Ф.М. Канапиева, Г.Ж. Сейтенова. Карбоксилирование органических соединений металлалкилкарбонатами. Нефтехимия, 2009, т. 49, №.4, с. 283-291.
109. Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид. Неорганические Материалы. 2009, Т. 45. № 8. С. 934–940.
110. Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, Е.И. Замулаева, Ю.С. Погожев, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009, № 2. С. 33–38.

111. В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.Т. Андрианов, Е.С. Лукин. Неорганические материалы, т. 45, № 5, 2009, с. 1 - 5.
112. В.А. Горшков, А.А. Самборук, В.И. Юхвид. Химическая физика, т. 28, №10, 2009, с. 48-51.
113. М.А. Ponomarev, Yu.A. Sapronov. Internat. Journal of SHS. - 2009. - V.18. - N1. - P.51-59.

Публикации 2010 год

1. А.С. Рогачёв, А.С. Мукасян Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор). Физика горения и взрыва, 2010, № 3, т. 46, с. 3-30.
2. Е.А. Левашов, М.И. Петржик, М.Я. Тюрина, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, П.А. Цыганков, А.С. Рогачев. Многослойные наноструктурные тепловыделяющие покрытия. Получение и аттестация механических и трибологических свойств. Металлург, 2010, №9, с.66-74.
3. П.М. Кришеник, К.Г. Шкадинский. Одномерная модель стационарного фронта фильтрационного горения. Химическая физика, 2010, том 29, №7, с.3-8.
4. С.В. Костин, К.Г. Шкадинский. Ячеистые режимы фильтрационного горения. ДАН, 2010, т.435, №2, с.182-185.
5. С.А. Бостанджиян, К.Г. Шкадинский. Множественность стационарных состояний и переходные режимы в цилиндрическом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, №2, с.131-137.
6. А.Н. Фирсов, Н.И. Озерковская, К.Г. Шкадинский. Нестационарные режимы фильтрационного горения. Физика горения и взрыва, 2010, т. 46, №4, с. 3-12.
7. Н.И. Озерковская, А.Н. Фирсов, К.Г. Шкадинский. Возникновение пространственных структур в процессе фильтрационного горения. Физика горения и взрыва, 2010, т.46, №5, стр.28-36.
8. В.И. Горбаченко, А.Ю. Довженко, А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов, В.Е. Фортов, О.Е. Ячменева. Пределы распространения медленной волны оптического пробоя в волоконном световоде. ДАН, 2010. Т.433. №5. С.618-620.
9. А.В. Бялко, Н.И. Ваганова, Э.Н. Руманов. О возможной климатической неустойчивости. ДАН. 2010. Т.431. №5 С.617-620.
10. А.П. Алдушин, Б.Ш. Браверманн. Проблема Саффмана-Тэйлора в фильтрационном горении. Химическая физика, 2010, т.29, №10, с.47-51
11. Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов. Механизм распространения фронта реакции в смеси $Fe_2O_3+2Al + 30\%Al_2O_3$. Химическая физика. 2010 г., т. 29, №7, стр.79-85.
12. Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов. Механизм распространения фронта реакции в смеси Cr_2O_3+2Al . ФГВ, 2010 г., т. 46, №3, стр.69-74
13. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, В.И. Черныш, Г.И. Цветков. Влияние добавок KR, CO_2 , ИЗО C_4H_8 на времена формирования устойчивого фронта пламени смесей природного газа, изобутилена с кислородом и водорода с воздухом при инициировании искровым разрядом. Журнал физической химии, 2010, том 84, № 4 стр. 993–997
14. Н.М. Рубцов. О цепной природе третьего предела самовоспламенения гремучей смеси. Кинетика и катализ, 2010, том 51, № 2 стр. 163–167
15. В.И. Черныш, Н.М. Рубцов. Условие нижнего предела самовоспламенения водород-кислородной смеси в кинетической области с учетом модификации поверхности продуктами цепного горения. Журнал физической химии, 2010, том 84, № 7 стр. 1254–1257
16. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский. Численное исследование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на распространение пламени в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении. Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, № 3 стр. 286–293.

17. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, В.И. Черныш, Г.И. Цветков, Г.В. Бичуров. О газофазной природе реакции образования связи Si–N при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе нитрида кремния азидным методом. Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, № 4 стр. 477–480
18. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Изучение цепного самовоспламенения в реакциях окисления водорода, метана и изобутилена методом скоростной цветной кинесъемки. Кинетика и катализ, 2010 г., том 51, № 4 стр. 499–509
19. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Воспламенение взвесей, содержащих природный газ и кислород. Журнал физической химии, 2010, том 84, № 11, стр. 2189–2192
20. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш. Влияние состояния поверхности реактора и химически активных добавок на воспламенение газовой взвеси, состоящей из угольного порошка, природного газа и кислорода. Химическая физика и мезоскопия, 2010, том 84, №4, стр. 451-457
21. П.М. Бажин, А.М. Столин, В.А. Щербаков, Е.В. Замяткина. Композитная нанокерамика, полученная методом СВС экструзии. ДАН, 2010 г., том 430, № 5, стр. 1–4
22. Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов, Пономарев В.И. Критерии критического состояния системы Ni–Al при механоактивации. ФГВ, 2010 г., т.46, № 4. стр. 99-106
23. Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, А.С. Рогачев, Н.А. Кочетов, Д.В. Штанский. СВС композиционных мишеней на основе карбонитрида, силицида и алюминиды титана для ионно-плазменного осаждения многофункциональных покрытий. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. №3, 2010 г., стр. 26-33.
24. И.В. Денисов, А.Ю. Муйземнек, А.Е. Розен, О.Л. Первухина, Ю.А. Гордополов. Компьютерное моделирование деформации составляющих слоев биметалла в процессе сварки взрывом с использованием программы LS–DYNA. Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №5(65), 2010 г., стр. 66-74.
25. Л.Б. Первухин, О.Л. Первухина, С.Ю. Бондаренко. Теоретические и технологические основы промышленного производства биметаллов. Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №5(65), 2010 г., стр. 75-82.
26. А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов, И.В. Сайков. Природа образования полос локализованной деформации при динамических нагрузках. Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки., 2010 г., т. 15, вып.3, стр. 908-909
27. О.Л. Первухина, И.В. Сайков, Л.Б. Первухин, Ф.Б. Хайдаров. Деформационные и термодинамические условия при плакировании титаном цилиндрических деталей методом сварки взрывом. Технология машиностроения. 2010 г., № 7, стр. 30-33.
28. Л.Б. Первухин, О.Л. Первухина, С.Ю. Бондаренко. Очистка свариваемых поверхностей от окислов и загрязнений и их активация в процессе сварки взрывом. Автоматическая сварка, 2010 г., №7, стр. 46-49
29. Н.А. Денисова, Ю.А. Гордополов. Синтез и формирование структуры материалов при динамическом нагружении экзотермических безгазовых систем. Вестник Тамбовского Университета, Серия: Естественные и технические науки. 2010 г., т. 15, вып.3, стр. 1186–1192
30. А.Г. Казанцев, А.Д. Чудновский, А.А. Силаев, Л.Б. Первухин, П.А. Николаенко. Напряженное состояние и прочность сварных взрывных камер. Тяжелое машиностроение, 2010 г., № 11
31. А.Г. Казанцев, А.Д. Чудновский, Смольянин С.С., Л.Б. Первухин, П.А. Николаенко. Анализ напряженного состояния и долговечности металлических оболочек взрывных камер. Заводская лаборатория, 2010 г., № 12

32. Р.Г. Кирсанов, Е.В. Петров, А.Л. Кривченко. Особенности распределения твердости инструментальных сталей по объему в зависимости от угла падения потока частиц. Деформация и разрушение материалов, 2010 г., № 6, стр. 43-46
33. Р.Г. Кирсанов, А.Л. Кривченко, Е.В. Петров. Взаимодействие высокоскоростного потока микрочастиц с металлической мишенью. Деформация и разрушение материалов, 2010 г., №8, стр. 44-47.
34. С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов. Кавитационное воздействие пузырьков на поверхность твердого тела. Письма в журнал Технической Физики, 2010 г., в. 36, № 15, стр. 69-74.
35. С.С. Бацанов. Зависимость длины связей в молекулах и кристаллах от координационных чисел атомов. Журнал структурной химии, 2010 г., 51, стр. 295
36. С.С. Бацанов, А.С. Бацанов. Тождественность валентного состояния атомов Cu, Ag и Au в молекулах и твердых телах. Журнал неорганической химии, 2010 г., 55, стр. 978
37. С.С.Бацанов, Энергия ковалентной связи атомов неметаллов на ван-дер-ваальсовых расстояниях. Журнал неорганической химии, 2010 г., 55, стр. 1182
38. С.С.Бацанов, В.И.Галко, К.В.Папугин. Диэлектрическая проницаемость и проводимость поликристаллических материалов. Неорганические материалы, 2010 г., 46, стр. 1500
39. В.В. Азатян Г.Р. Баймуратова С.К. Абрамов. Влияние смесей олефинов и диоксида углерода на воспламенение метано-воздушных смесей. Кинетика и катализ, 2010 г., т. 51, № 1, стр. 8-11
40. В.В. Азатян, З.С. Андрианова, А.Н. Иванова. Роль радикалов HO_2 в окислении водорода в области третьего предела самовоспламенения. Кинетика и катализ, 2010 г., т. 51, № 3, стр. 358-368
41. В.В. Азатян, З.С. Андрианова, А.Н. Иванова. Моделирование ингибирования распространения пламени в водородо-воздушной среде. Кинетика и катализ, 2010 г., т. 51, № 4, стр. 483-491
42. В.В. Азатян, С.К. Абрамов, Г.Р. Баймуратова, И.А. Болодьян, В.Ю. Навценя, Д.Н. Соколов, А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко. Особенности горения водородно-воздушных смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени. Химическая физика, 2010 г., т. 29, № 11, стр. 58-62
43. В.В. Азатян, И.А. Болодьян, В.Ю. Навценя, Ю.Н. Шебеко. Зависимость закономерностей газозафазного горения от конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей. Журнал физической химии, 2010 г., т. 84, № 3, стр. 447-455
44. В.В. Азатян, Г.Р. Баймуратова, И.А. Болодьян, В.Ю. Навценя, Ю.Н. Шебеко. Синергизм действия ингибиторов и инертных разбавителей на газозафазные процессы горения. Пожарная безопасность, 2010 г., № 2, стр. 81-84
45. В.В. Азатян, С.К. Абрамов, Г.Р. Баймуратова, Д.И. Бакланов, Г.Г. Вагнер. Разветвленно-цепная природа горения водорода в режиме детонации. Кинетика и катализ, 2010 г., т. 51, № 4, стр. 492-498
46. В.В. Азатян, А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, В.Ю. Навценя. О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода. Химическая физика, 2010 г., т. 29, № 9, стр. 42-51
47. В.В. Азатян, С.Г. Медведев, С.М. Фролов. Математическое моделирование ингибирования детонации водородо-воздушных смесей. Химическая физика. 2010 г., т. 29, № 4, стр. 56-69
48. С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев О верхнем пределе концентрации углерода в карбиде бора. Журнал физической химии, 2010 г., т. 84, № 8, стр. 1586–1590.
49. М.А. Пономарев, Ю.А. Сапронов. Измерение давления примесного газа при горении «безгазовой» системы в длинномерной цилиндрической оболочке. ФГВ, 2010 г., т. 46, № 6, стр.100–106.

50. М.А. Пономарев. Структурообразование в тонких слоях порошков при уплотняющих воздействиях. Физическая мезомеханика, 2010 г., т. 13, № 2, стр.103–110.
51. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман. Каталитическое окисление углеводородов природного газа и попутного газа нефти. Нефтехимия, 2010 г., т. 50, № 5, стр.346-350.
52. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман. Гомогенное каталитическое окисление легких алканов. Разрыв связей С-С в мягких условиях. Кинетика и катализ, 2010 г., т. 51, № 5, стр. 691-696
53. Р.А. Григорян, Л.А. Григорян. Электрофизические свойства твердых растворов $Zn_2(Ti_xSn_b)_{1-x}Zr_xO_4$. Неорганические Материалы, 2010 г., т. 46, № 1, стр. 62-66
54. С.М. Бусурин, М.Л. Бусурина, М.В. Кузнецов, Ю.Г. Морозов. Химическое взаимодействие в системах “пероксид–металл” в режиме горения во внешнем электрическом поле. Химическая физика, 2010 г., т. 29, № 5 стр. 61-66
55. С.М. Бусурин, М.Л. Бусурина, М.В. Кузнецов, Ю.Г. Морозов. Процесс термоллиза в системе $BaO_2-NaClO_4$. ДАН, 2010 г., т. 431, № 6, стр. 772-777
56. В.И. Уваров, И.П. Боровинская, В.В. Загоржевский, И.Г. Малеванная. Градиентные нанопористые структуры на основе карбида кремния и нитрида бора в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Порошковая металлургия, 2010 г., № 7/8, стр. 122-125
57. В.В. Грачев, А.В. Линде. Поверхностный и послойный режимы фильтрационного горения. ДАН, 2010 г., т. 430, № 4, стр. 502-505
58. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Б.Б. Поляков, Д.С. Дворецкий. Тепловой расчет пресс-оснастки для СВС-компактирования и выбор оптимальных технологических режимов. Инженерная физика. 2010 г., № 1, стр. 25-33
59. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Д.А. Паршин. Особенности СВС-компактирования при использовании наноматериалов в качестве металлической связки. Инженерная физика. 2010 г., № 7, стр. 30-36
60. С.Н. Галышев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е. Сычев. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия. Перспективные материалы, 2010 г., № 2, стр. 81-86
61. Бажин П.М., Столин А.М. Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения. Труды ГОСНИТИ, 2010 г., т.106, стр. 125-127
62. В.А. Горшков, А.Г. Тарасов, В.И. Юхвид. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием азота. Химическая физика, 2010 г., т. 29, № 4, стр. 51–55
63. С.Л.Силяков, В.И. Юхвид. СВС-металлургия тугоплавких неорганических соединений хрома при атмосферном давлении. ФГВ, 2010 г., т.46, №6
64. И.П. Боровинская, В.К. Прокудина, В.И. Ратников. Применение титана в процессах СВС. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2010 г., № 4, стр. 26-33
65. Л.Б. Машкинов. Диатермический бомбовый калориметр сжигания для определения теплоты сгорания энергетического топлива. Заводская лаборатория, Диагностика материалов, 2010 г., № 11, т. 76, стр. 43-44
66. В.П. Кобяков, Н.В.Сачкова, М.А. Сичинава. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в термитных смесях $Fe_2O_3/TiO_2/Al$ и $Fe_2O_3/TiO_2/Al/C$. Неорганические материалы, 2010 г., т. 46, № 12, стр. 1531–1536
67. А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова. Образование микровыступов перед точкой контакта при сварке взрывом. Известия ВолгГТУ, серия сварка взрывом, 2010 г., вып.4, № 5, стр.83-88
68. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных

- керамических материалов для технологий осаждения функциональных наноструктурных покрытий. Известия вузов. Цветная металлургия, 2010, № 5, с. 27-53
69. I.A. Filimonov and S. I. Doronin Effect of Debye screening length on the electric voltage self-generated during nitridation of a metal particle. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 1, Pages 1-8
70. I.A. Filimonov. Conversion Degree in the Head of Spinning Waves Propagating in Gas-Solid SHS Systems. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol.19, No.3
71. T.V. Barinova, I.P. Borovinskaya, T.I. Ignat'eva, A.F. Belikova N.Yu. Khomenko, A.S. Shchukin, S.G. Bakhtamov. Combustion Synthesis of Nanosized Iron Oxides: The Effect of Precursor Composition. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, v.19, No.4, p.276-280
72. S.K. Mishra, Khusboo, V.A. Sherbakov. Fabrication of in-situ Ti-Si-C fine grained composite by the self propagating high temperature synthesis (SHS) process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 29, Issue 2, March 2011, Pages 209-213. doi:10.1016/j.ijrmhm.2010.10.008. Received 26 August 2010; accepted 29 October 2010. Available online 5 November 2010.
73. V.N. Sanin, D.E. Andreev, D.M. Ikornikov, V.I. Yuxhvid. Cast Intermetallic Alloys by SHS under High Gravity. *Acta Physica Polonica A*
74. D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, V.I. Ponomarev and A.S. Mukasyan. Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni-Al mixtures. *International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis*. V.19, № 2, 2010, p. 120-125.
75. A.S. Mukasyan, J.D.E. White, D. Kovalev, N. Kochetov, V. Ponomarev, S.F. Son. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica B*, 2010, v. 405, n.2, p.778-784.
76. S.M. Busurin, M.V. Kuznetsov, Y.G. Morozov, M.L. Busurina, I.P. Parkin. The influence of a dc electric field on chemical interactions in peroxide-metal systems during combustion processes. *New Journal of Chemistry*, v. 34, Iss. 3, pp. 391 - 394
77. Y.S. Zhao, Y. Yang, J.T. Li, I.P. Borovinskaya, and K.L. Smirnov. Combustion Synthesis and Tribological Properties of SiAlON-based Ceramic Composites // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, v. 19, № 3, p. 172-177
78. J.F. Qiu, J.T. Li, K.L. Smirnov. Combustion synthesis of high porosity SiC foam with nanosized grains. *Ceramics International*, 2010, Vol. 36, No.6
79. I.V. Shishkovsky, M.V. Kuznetsov, Yu.G. Morozov. Porous titanium and nitinol implants synthesized by SHS-SLS: microstructural and histomorphological analyses of tissue reactions, *International Journal of SHS*, 2010, v. 19, No. 2, pp. 159-169
80. M.V. Kuznetsov, Yu.G. Morozov, I.V. Shishkovsky. Advanced experimental facilities for SHS studies and physico-chemical characterization of inorganic materials: An Autoreview, *International Journal of SHS*, v. 19, No. 3, pp. 191-205
81. I.P. Borovinskaya, T.V. Barinova, V.I. Vershinnikov, T.I. Ignatieva. SHS of Ultrafine and Nanosized Refractory Powders: an Autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol.19, No.2
82. L.S. Stelmakh, A.M. Stolin, D.S. Dvoretiskii. Nonisothermal Method for Calculating the Mold Equipment of an Apparatus for Compacting the Hot Products of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 44, No. 2
83. S.S. Batsanov. Simple semi-empirical method for evaluating bond polarity in molecular and crystalline halides, *J. Molec. Struct.*, 980, 225, 2010.
84. V.V. Azatyan, Yu.N. Shebeko, A.Yu. Shebeko. A numerical modelling of an influence of CH₄, N₂, CO₂ and steam on a laminar burning velocity of hydrogen in air. *J of Loss Prevention in the Process Ind.* V. 23, N2, 2010. (Elsevier Ltd.). P. 331-336

85. E.V. Pugacheva, V.N. Borshch, S.Ya. Zhuk, D.E. Andreev, V.N. Sanin, V.I. Yuxhvid. SHS-Produced Intermetallides as Catalysts for Deep Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons. *Int. J. SHS*, 2010, V.19, No.1, pp. 65–69.
86. V.N. Sanin, V.I. Yuxhvid, A.E. Sytshev and N.V. Sachkova. Liquid-Phase Final Product Formed by an SHS Reaction of NiO–Ni–Al System Under Microgravity Conditions. *Microgravity Science and Technology*. Volume 22, Issue 1 (2010), Page 53.
87. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, and G.I. Tsvetkov. Anisotropic Ordered Structures of Silicon and silicon carbide by Chemical Vapor deposition. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 3, pp. 186–190.
88. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii and G.I. Tsvetkov. Formation of threadlike nanostructures of silicon and silicon carbide by chemical vapor deposition. *Mendelev Commun.*, 2010, V.20, 357-358
89. N.M. Rubtsov and B.S. Seplyarskii. Concentration limits of combustion in rich hydrogen–air mixtures in the presence of inhibitors *Mendelev Commun.*, 2010, V.20, 296-298
90. O.D. Boyarchenko, O.K. Kamynina, A.E. Sytshev, S.G. Vadchenko, I. Gotman*, and L.M. Umarov. Synthesis of Ti–Al-Based Materials by Thermal Explosion, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 4, pp. 285–291
91. V.I. Ratnikov, V.K. Prokudina, A.F. Belikova and N.V. Sachkova. Obtaining of Titanium Powder from Titanium Sponge by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Hydration and Dehydration. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2010, Vol. 51, No. 4, pp. 352–35
92. V.A. Shcherbakov, A. E. Sytshev, and N.V. Sachkova. Interaction of SHS-Produced Melt with a Ti Surface in Microgravity Conditions. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 2, pp. 141–149.
93. S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, N.V. Sachkova, and A.E. Sytshev. Deposition of Composite Metallic Coating onto Al through Mechanical Impregnation followed by Thermal Treatment. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 3, pp. 178–185
94. D.Yu. Kovalev, V.K. Prokudina, V.I. Ratnikov, and V.I. Ponomarev. Thermal Decomposition of TiH₂: A TRXRD Study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 4, pp. 253–257.
95. S.G. Vadchenko. Effect of Thermal Treatment in Vacuum on Ignition of Titanium Compacts in Hydrogen. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 3, pp. 206–208.
96. S.G. Vadchenko. Formation of Porous Structure in SHS Products. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 2010, Vol. 19, No. 3, pp. 224–226
97. S.V. Konovalikhin and V.I. Ponomarev. Estimation of the upper limit of carbon concentration in boron carbide crystals. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 2010, v. 84, n. 8, p. 1445-1448
98. M.A. Ponomarev. Compaction of Green Mixtures: Model Experiments. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 3, pp. 221–223.
99. A.V. Linde, R.-M. Marin-Ayral, F. Bosc-Rouessac, V.V. Grachev, Effect of Nitrogen to Niobium Atomic Ratio on Superconducting Transition Temperature of delta-NbN_x Powders, *International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis*, 2010, Vol. 19, No. 1, pp. 9–16.
100. R.A. Grigoryan and L.A. Grigoryan Electrical properties of Zn₂(Ti_{1-x}Sn_x)_{1-x}Zr_xO₄ solid solutions *Inorganic Materials*. 2010, Vol. 46, No. 1, p.p. 55-59.
101. M.A. Perederii, M.V. Tsodikov, V.I. Uvarov. Purification of Aqueous Alcohol Solutions in Two Bed Adsorber Filters. *Solid fuel chemistry*, Vol. 45, No. 1, 2011, pp. 36–41.
102. P.M. Krishenik, N.I. Ozerkovskaya, A.N. Firsov, and K.G. Shkadinsky. *Int.J. High-Temperature Synthesis*, 2010, Vol.19, No. 2, pp.79-64.

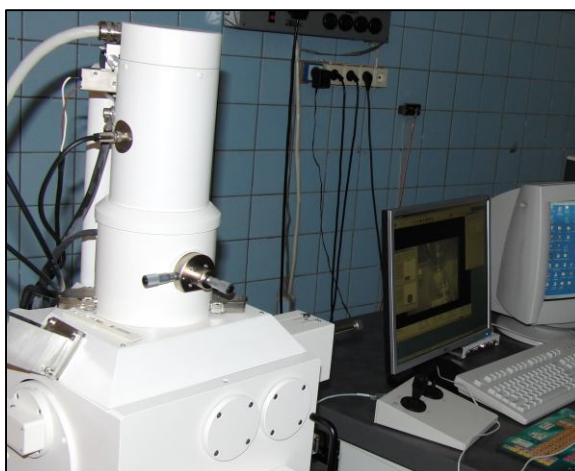
МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



**Электронный микроскоп
Superprobe JEOL-733**



Экспресс-анализатор азота АМ-7716П



**Сканирующий электронный микроскоп LEO 1450 VP
Укомплектован приставкой ЭДС INCA 300**



**Динамическая рентгенография
Синхронизация дифракционной, температурной и видеорегистрации**



Инвертированный универсальный металлографический микроскоп Axiovert 200 MAT/M



Масспектрометр TOF-SIMS 5 фирмы "IONTOF"

Время-пролетный масс-спектрометр для химического анализа поверхности материалов TOF-SIMS представляет подробную информацию на атомном и молекулярном уровнях о состоянии поверхности образцов, тонких слоев, пленок, а также 3-х мерного анализа образцов.



Скоростные видеокамеры (50-36000 кадров/сек)
Высокоскоростная электронно-оптическая камера K008M
Скоростная камера (Foton Focus)



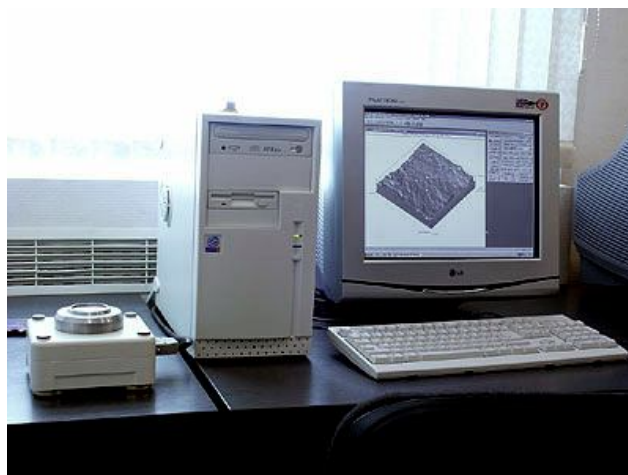
Автоматизированный газовый хроматограф 4-го поколения "Кристаллюкс-4000М"



Планетарная мельница-активатор АГО-2



Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов Sorbi-M



Атомно-силовые микроскопы СММ-200 и СММ-2000



Автоэмиссионный растровый электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (на базе Ultra 55)



Испытательно-демонстрационный стенд для изучения процессов горения, взрывов и детонации и развития методов эффективного управления ими.
Установка для натурных испытаний и исследований подавления взрыва водородо-воздушных и метано-воздушных смесей («КЕССОН»).



Установка для дегидрирования титана



Опытно-промышленные центробежные установки
Ускорение - до 1000 g, рабочая загрузка – до 6 кг



Высокотемпературный вакуумный стенд для спекания пористых материалов
Печь СНОЛ 2.3.2/16 до 1650°C
Компьютеризированный пульт управления РНТО-190-250



Бронекамера для производства подрывов зарядов ВВ большой массы

ИТОГИ

конкурса научных работ ИСМАН–2009

По результатам голосования Ученого совета Института

I премия присуждена работе

Поверхностный и послойный режимы фильтрационного горения: теория и эксперимент.

Грачев В.В., Линде А.В.,
Соловьев Р.В.

II премия присуждена работам:

1. Макрокинетический анализ сверхадиабатического реактора идеального смешения.

Алдушин А.П.

2. Режимы развития теплового взрыва в материало-образующих системах с фазовым переходом.

Вадченко С.Г.

III премия присуждена работам:

1. Наноструктуры на поверхности полиметаллических катализаторов глубокого окисления

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

2. Динамическая рентгенография процесса дегидрирования TiH_2 .

Ковалев Д.Ю.,
Прокудина В.К.,
Ратников В.И.,
Пономарев В.И.

3. Размерный эффект в строении и свойствах неорганических материалов.

Бацанов С.С.,
Гаврилкин С.М.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ И ПОСЛОЙНЫЙ РЕЖИМЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В.В. Грачев, А.В. Линде, Р.В. Соловьев

Первая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

В первых экспериментах по горению в атмосфере газообразного азота образцов, спрессованных из порошков металлов, были обнаружены два качественно различных режима горения: послойный и поверхностный [1]. В послойном режиме фронт горения плоский и охватывает все сечение образца. В поверхностном режиме фронт горения сильно искривлен, распространение ведущей части фронта реакции локализовано в поверхностных областях образца, в то время как в центральной части образца реакция либо происходит на значительном удалении от лидирующей части фронта, либо вовсе отсутствует. Внешняя картина процесса горения в обоих режимах выглядит совершенно одинаково, поэтому вывод о режиме горения делался на основе визуального осмотра сечений сгоревших образцов (образующийся нитрид и исходный порошок металла имеют разный цвет) и на основе химического анализа проб, взятых из сгоревших образцов. Для количественной характеристики режима горения была предложена величина m [1], определяемая по результатам химического анализа и представляющая собой отношение глубины превращения в центре образца к средней глубине превращения во всем образце. В работе [2] на основе теоретического анализа двумерной модели фильтрационного горения было показано, что величина m существенно зависит от длины образца. С другой стороны, как известно из общей теории [3], установившаяся волна горения представляет собой промежуточную асимптотику, и ее характеристики не зависят от длины образца. С этой точки зрения, величина m является не вполне адекватной характеристикой режима горения для проведения сравнения теории и эксперимента.

В данной работе впервые предлагается делать вывод о режиме горения не по косвенным данным химического анализа продуктов горения, а проводить прямое определение формы фронта в процессе горения с помощью термопарных измерений. Целью работы было сопоставить экспериментальные наблюдения (на примере горения пористых образцов ниобия в азоте) с результатами теоретического прогноза режима горения, основанного на величине критерия SL [2,4]. Проведенное сопоставление наблюдений и прогноза режима горения позволяет сделать вывод о соответствии теории [2, 4] и эксперимента.

Методика эксперимента

Исходный образец получали отжигом порошка ниобия (средний размер частиц 43 мкм, удельная поверхность $0.3 \text{ м}^2/\text{г}$) в кварцевой трубке в вакууме 10^{-4} Па при температуре 850°C в течение часа, при этом происходила дегазация адсорбированных газов и консолидация порошка в пористую цилиндрическую таблетку диаметром 15 мм, высотой 40–50 мм и пористостью 51–59%. После отжига образец извлекался из трубки и, оснащенный термопарами и иницирующей спиралью накаливания, помещался в реактор, который заполнялся азотом до заданного давления в диапазоне $P_0=0.12\text{--}10$ МПа.

От импульса напряжения спираль разогревалась и инициировала распространение волны горения по пористому образцу за счет экзотермической реакции ниобия с азотом. Сигналы от трех термопар ВР-5/ВР-20 диаметром 0.2 мм регистрировались компьютерной измерительной системой, которая позволяла с точностью ± 0.01 с определять все необходимые интервалы времени. Для определения формы фронта использовались показания двух термопар, установленных в одном поперечном сечении образца: одна на поверхности, а другая в центре на оси образца (введенная через нижний торец на глубину 15 мм). В экспериментах измеряли разницу во времени Δt между моментами прохождения фронта через данное поперечное сечение на поверхности и на оси образца. Величина Δt

позволяет судить о степени искривления фронта и, следовательно, о режиме горения. Если величина Δt большая, то наблюдается ярко выраженный поверхностный режим горения, в противоположном случае (в пределе $\Delta t \rightarrow 0$) фронт плоский и реализуется послойный режим горения. Третья термопара, расположенная сверху, позволяла фиксировать момент начала горения и соответственно вычислять скорости распространения фронта по поверхности U_s и в центре U_c вдоль оси образца. Видеосъемка процесса горения показала, что во всем исследуемом диапазоне давлений процесс протекал стационарно (с постоянной скоростью распространения фронта горения по поверхности образца).

Содержание азота в продуктах горения (в пробах с оси цилиндрического образца и поверхности) определяли методом Кьельдаля (Kjeldahl). Фазовый состав продуктов определяли рентгенофазовым анализом.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены экспериментально измеренные интервалы времени Δt между моментами прохождения фронта через данное сечение на поверхности и на оси образца в зависимости от начального давления азота в реакторе. Явно видны две группы значений: в диапазоне давлений менее 1 МПа интервалы времени $\Delta t > 1.5$ с, а в диапазоне давлений более 2 МПа $\Delta t < 0.5$ с. Это свидетельствует о том, что при $P_0 < 1$ МПа, фронт горения в центре образца заметно отставал от фронта горения, распространяющегося по поверхности образца, т.е. горение протекало в поверхностном режиме, а при больших давлениях реализовался послойный режим горения. Максимальное значение $\Delta t > 3$ с лежит в диапазоне давлений 0.25–0.5 МПа.

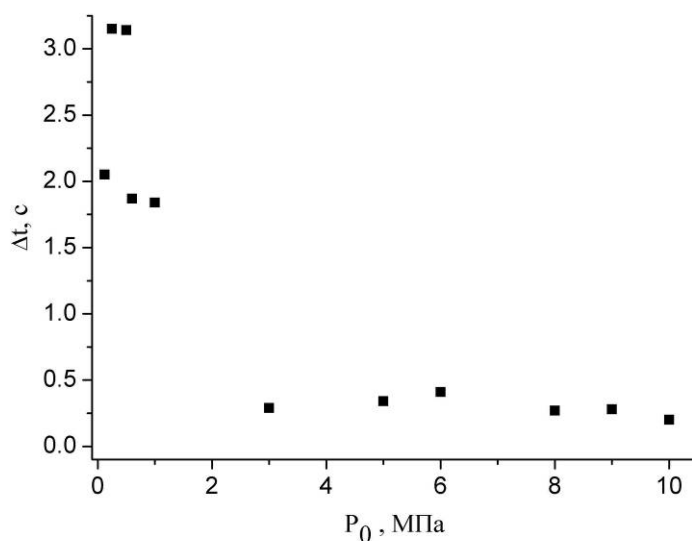


Рис. 1. Интервал времени Δt между моментами прохождения фронта через поперечное сечение на поверхности и на оси образца в зависимости от начального давления азота.

Значения скоростей распространения фронта горения по поверхности U_s и в центре образца U_c представлены на рис. 2. Видно, что для заданного давления заметное отличие в значениях скорости наблюдается в диапазоне давлений 0.25–1 МПа, для давлений вне этого диапазона скорости распространения фронта горения по поверхности и в центре образца близки. При этом с ростом давления наблюдается сначала общий рост скорости горения, затем в диапазоне 1–8 МПа слабо выраженный максимум и далее тенденция к уменьшению скорости. Одной из возможных причин роста скорости при низких давлениях является уменьшение потока тепла от горящего поверхностного слоя (с некоторой начальной толщиной) во внутренние слои образца, поскольку с ростом давления возрастает скорость фильтрационного потока, азот подводится на большую глубину и толщина горящего слоя (в радиальном направлении) возрастает. При переходе в

послойный режим горения тепловой поток во внутрь практически исчезает, и более заметную роль начинают играть внешние теплотери в газ, которые возрастают с ростом давления, что и обуславливает падение скорости в диапазоне давлений более 8 МПа.

При визуальном осмотре поперечных сечений образцов, сгоревших в поверхностном режиме в диапазоне давлений 0.25–1 МПа, в центре четко видны следы интенсивного плавления. Плавление приводит к снижению газопроницаемости образцов, уменьшению массового потока азота к зоне реакции в центральных слоях, и как следствие, к неполноте превращения.

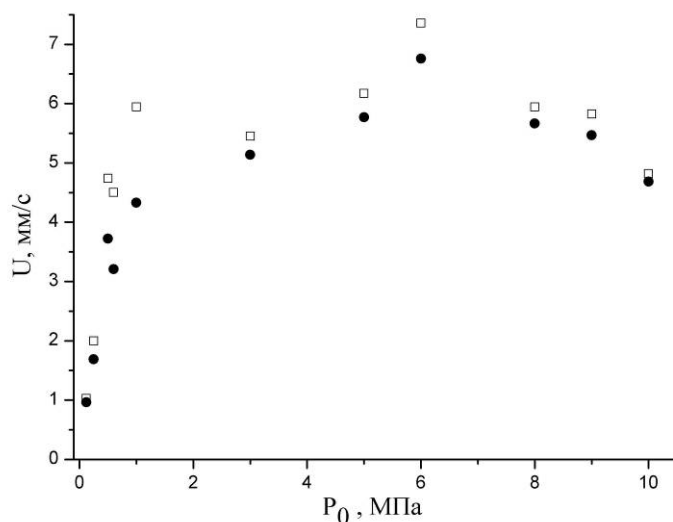


Рисунок 2. Зависимость скорости распространения фронта горения по поверхности U_s (квадратные точки) и в центре образца U_c (круглые точки) от начального давления.

Это подтверждают данные рентгенофазового и химического анализов продуктов горения. Полученные во всем исследуемом интервале давлений продукты горения состояли из кубического нитрида ниобия $\delta\text{-NbN}_x$. И только в пробах, взятых из центральных слоев со следами плавления, кроме фазы $\delta\text{-NbN}_x$ были обнаружены следы Nb_4N_3 , что свидетельствует о неполном превращении ниобия в мононитрид при наличии плавления. По данным химического анализа, представленным на рис. 3, глубина превращения η (в расчете на образование NbN) в поверхностных слоях сначала с увеличением давления до 3 МПа возрастает с 0.82 до 0.9, а при больших давлениях меняется незначительно в интервале 0.91–0.94. Диапазон изменения η в центральных слоях значительно шире от 0.68 до 0.91, при этом во всем диапазоне давлений глубина превращения в центре меньше соответствующего значения на поверхности. Наиболее заметная разница в значениях глубины превращения на поверхности и в центре $\Delta\eta = 0.15\text{--}0.19$ наблюдается в диапазоне давлений $0.5 \text{ МПа} < P_0 < 0.6 \text{ МПа}$ и соответствует области интенсивного плавления центральных слоев при поверхностном режиме горения.

Следует отметить также тот факт, что в области послойного горения в диапазоне давлений $3 \text{ МПа} < P_0 < 8 \text{ МПа}$, где следы плавления не обнаружены, глубина превращения в поверхностных слоях, хоть и незначительно (примерно на $\Delta\eta = 0.03$), но больше, чем в центральных слоях.

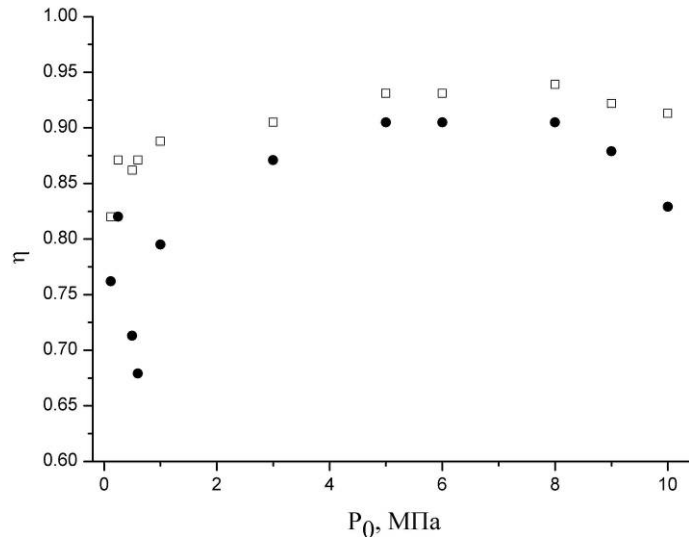


Рисунок 3. Зависимость глубины превращения ниобия в центре (круглые точки) и на поверхности (квадратные точки) образца по данным химического анализа.

Этот эффект является особенностью фильтрационных режимов горения с неполным превращением во фронте на стадии распространения волны реакции. На стадии остывания возникает поток газа через поверхность образца к центру, выравнивающий давление в порах образца с внешним давлением азота. И как только поступающий газ достигает в приповерхностных слоях области с достаточно высокой температурой, он вступает в реакцию с ниобием, который не успел полностью прореагировать на стадии распространения волны горения. Это приводит к дополнительному увеличению глубины превращения в приповерхностных слоях. Этот эффект аналогичен эффекту влияния теплопотерь на структуру волны фильтрационного горения, рассмотренному теоретически [5] и экспериментально [6] для случая горения порошка ниобия в кварцевых трубках с подводом азота через один из торцов.

Обсуждение результатов

Теоретический анализ послойного и поверхностного режимов фильтрационного горения был выполнен в работах [2, 4], где был выведен критерий SL, определяющий режим горения. По физическому смыслу критерий SL представляет собой отношение массового потока азота, поглощающегося в результате химической реакции в плоском фронте горения, к массовому потоку азота, подводимому за счет фильтрации при данных условиях синтеза. При значениях $SL < 1$ реализуется послойный режим горения, при $SL > 1$ будет наблюдаться поверхностное горение. Выражение для SL через измеряемые величины может быть представлено в следующем виде:

$$SL = c \frac{U_s r v}{k_p P_0} \cdot \left(\frac{\mu \eta \rho R T_0}{P_0 M_g} \frac{1 - \Pi_0}{\Pi_0} - 1 \right) \quad (1)$$

где c-константа ($c=1.485$), U_s -скорость распространения фронта по поверхности образца, r-радиус образца, v-динамическая вязкость фильтрующегося газа (при $T_0=293$ К для азота $v=1.74 \cdot 10^{-5}$ Па·с), k_p -коэффициент газопроницаемости образца, P_0 – начальное давление газа в реакторе, μ -стехиометрический коэффициент (для системы ниобий-азот в расчете на образование NbN $\mu = 0.1507$), η - глубина превращения во фронте, ρ - плотность твердого реагента, R- универсальная газовая постоянная, T_0 – начальная температура, Π_0 - начальная пористость образца, M_g – молекулярная масса газа-реагента (азота). При записи (1) была учтена величина η (в [2,4] предполагалось полное превращение, $\eta=1$) и пренебрегалось эффектами, связанными с термическим расширением газа в зоне прогрева

(что оправдано согласно оценкам, сделанным в [7]). Коэффициент газопроницаемости либо определяется экспериментально, либо рассчитывается по формуле Козени-Кармана (Kozeny–Carman) [8] (которая с удовлетворительной точностью аппроксимирует данные экспериментального определения k_p [9]):

$$k_p = \frac{\Pi_0^3}{2 S^2 \rho^2 (1 - \Pi_0)^2}, \quad (2)$$

где S - удельная поверхность пор (определяется методом БЭТ). Таким образом, с учетом формулы (2) все величины, входящие в выражение для SL (1), известны (либо определяются по начальным данным, либо измеряются экспериментально).

Результаты расчета значений критерия SL в зависимости от начального давления азота представлены на рис. 4, пунктирная прямая соответствует теоретической границе между поверхностным ($SL > 1$) и послойным ($SL < 1$) режимами горения. Как видно из рис. 4, $SL > 1$ соответствует диапазону давлений менее 1 МПа, т.е. именно той области, в которой экспериментально наблюдалось поверхностное горение. При высоких давлениях азота наблюдалось послойное горение и соответствующие значения $SL < 1$. Таким образом, рассчитанные в соответствии с теорией значения критерия SL верно отражают экспериментально наблюдаемые режимы горения.

Заключение

Экспериментально изучены режимы горения пористых образцов из порошка ниобия в атмосфере газообразного азота в диапазоне давлений 0.12–10 МПа. С помощью термопарных измерений определена разница во времени Δt между моментами прохождения фронта горения через данное поперечное сечение на поверхности и на оси образца, что позволило оценить степень искривления фронта горения по сечению образца и судить о режиме горения.

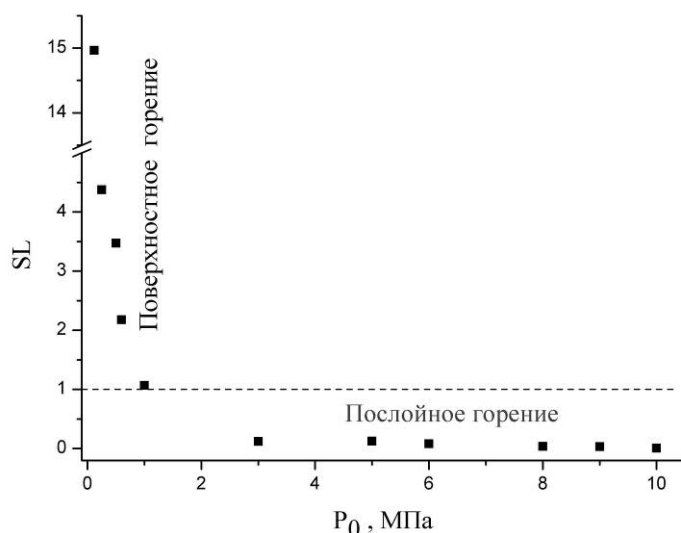


Рисунок. 4 Критерий SL в зависимости от начального давления азота.

Экспериментально установлено, что в диапазоне давлений 0.12–1 МПа реализуется поверхностный режим горения, а в диапазоне 1–10 МПа наблюдается послойное горение. Экспериментально определены скорости распространения фронта соответственно по поверхности и вдоль оси образца. Рентгенофазовый и химический анализы выявили неоднородность состава продуктов горения по сечению образца, сгоревшего в поверхностном режиме.

По экспериментальным данным вычислены значения критерия SL , определяющего теоретически режимы горения ($SL > 1$ - поверхностный режим, $SL < 1$ - послойный режим).

Сопоставление экспериментальных наблюдений с результатами расчетов величины критерия SL позволяет сделать вывод о соответствии теории и эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ по поддержке ведущих научных школ (код гранта НШ-5258.2008.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. ДАН. 1972. Т. 206. № 4. С. 905-908.
2. Grachev V.V., Ivleva T.P. Intern. J. Self-Propagat. High-Temperature Synthesis. 1998. V.7, №1, P.1-19.
3. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. Москва: Наука. 1980. 478 с.
4. Грачев В.В., Ивлева Т.П. Физика горения и взрыва. 1999. Т.35. №2. С. 16-22.
5. Grachev V.V., Solov'ev R.V. Intern. J. Self-Propagat. High-Temperature Synthesis. 2007. V. 16. №3. P. 105–109.
6. Грачев В.В., Соловьев Р.В., Студеникин И.А., Линде А.В. ДАН. 2008. Т. 423. № 4. С. 488-492.
7. Grachev V.V. Intern. J. Self-Propagat. High-Temperature Synthesis. 2008, V.17. №3. P. 168-176.
8. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. Москва: Наука. 1973. 292 с.
9. Мукасян А. С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте. Дис. канд. физ-мат. наук. Черногоровка: ОИХФ АН СССР. 1985. 201 с.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ «СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКОГО» РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

А.П. Алдушин

Вторая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

Модель экзотермического реактора идеального смешения является важнейшим объектом теории реакторов и процессов горения. Основополагающая работа по макрокинетическому анализу адиабатического реактора смешения выполнена Я.Б.Зельдовичем [1]. Было показано существование критических явлений воспламенения и потухания при изменении скорости подачи вещества в реактор и дана оценка скорости конверсии при заданных физико-химических характеристиках реагирующей смеси. Максимальная производительность реактора достигается при температуре близкой к температуре адиабатического сгорания $T_a = T_0 + Q/c$ (T_0 – начальная температура, Q – тепловой эффект реакции, c – теплоемкость смеси). Термодинамическое ограничение на величину T_a устанавливает предел производительности адиабатического реактора идеального смешения. Увеличение температуры в реакторе выше термодинамического значения T_a и соответствующий рост производительности без внешних энергозатрат могут быть достигнуты путем подогрева исходных реагентов покидающими реактор горячими продуктами. Идея рекуперации тепла в процессах горения широко пропагандировалась Вайнбергом (F.G.Weinberg) [2]. Эксперименты показали возможность значительного снижения нижнего предела горения газовых смесей в результате использовании эффекта рекуперации [3]. Обзор результатов по сжиганию

низкокалорийных горючих с использованием различных рекуперативных схем представлен в [4].

В данной работе в рамках макрокинетического подхода [1] проведен анализ экзотермического превращения в реакторе идеального смешения в условиях рекуперации тепла. Принципиальная схема процесса представлена на рис.1.

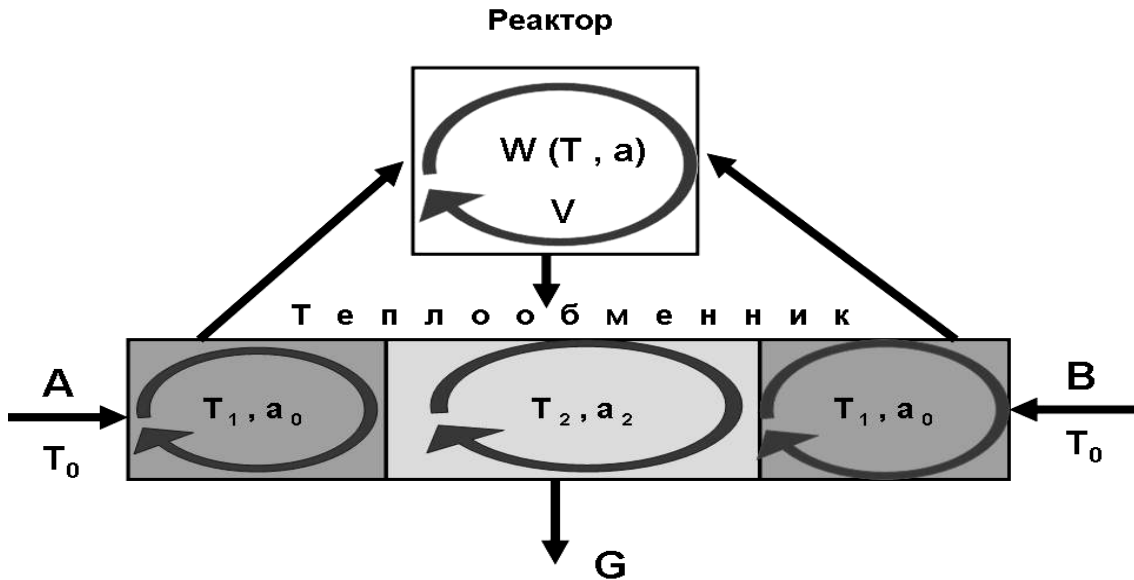


Рисунок 1. Реактор идеального перемешивания с рекуперацией тепла продуктов сгорания. А,В – исходные реагенты, подогреваемые в теплообменнике.

В отличие от классической схемы рассмотренной в [1], предполагается, что продукты реакции, покидающие реактор, предварительно поступают в теплообменник и нагревают исходные реагенты до некоторой температуры T_1 выше начального значения T_0 . Как в самом реакторе, так и в секциях теплообменника, осуществляется интенсивное перемешивание среды, позволяющее пренебречь распределением температур и концентраций в каждом из объемов. Стационарные значения температуры (T) и концентрации реагирующей смеси (a) в реакторе, а также температур (T_1, T_2) в секциях теплообменника определяются системой уравнений:

$$cG(T_1 - T_0) = \alpha(T_2 - T_1) \quad (1)$$

$$cG(T - T_2) = \alpha(T_2 - T_1) \quad (2)$$

$$cG(T - T_1) = Q\rho VW(T, a) \quad (3)$$

$$G(a_0 - a) = \rho VW(T, a) \quad (4)$$

$$W = k(T)a, \quad k(T) = k_0 \exp(-E/RT) \quad (5)$$

Здесь c - теплоемкость, ρ - плотность, G - поток вещества через реактор, α - коэффициент, характеризующий скорость теплообмена между исходными реагентами и продуктами сгорания, V - объем реактора, Q - тепловой эффект, a_0 - концентрация активного вещества в исходной смеси, W - скорость реакции, k_0 - предэкспонент, E - энергия активации, R - газовая постоянная. Уравнения (1) – (3) отражают баланс энергии в секциях теплообменника и самом реакторе, уравнения (4)-(5) описывают баланс реагирующего вещества и кинетику реакции. Система (1) – (5) записана в стандартном для модели реактора смешения предположении о постоянстве и равенстве теплофизических

характеристик компонент смеси. Помимо этого предполагается, что скорость реакции в продуктах горения при температуре T_2 мала и не вносит заметный вклад в энергобаланс (2). Уравнения (1) – (4) позволяют найти связь температур T_1 , T_2 в теплообменнике и концентрации реагентов a с температурой T в реакторе:

$$T_1 = T_0 + (T - T_0)\alpha / (cG + 2\alpha) \quad (6)$$

$$T_2 = T - (T - T_0)\alpha / (cG + 2\alpha) \quad (7)$$

$$a = a_0 [1 - (T - T_0)(\alpha + cG)] / [(T_a - T_0)(2\alpha + cG)] \quad (8)$$

Подстановка (6), (8) в (3) приводит к уравнению, позволяющему определить температуру в реакторе T , а вместе с ней, и все остальные величины (T_1, T_2, a):

$$G(T - T_0) = [(T_0 + a_0 Q_{eff} / c) - T] \rho V k_0 \exp(-E / RT) \quad (9)$$

$$Q_{eff} = Q(1 + 2\alpha / cG) / (1 + \alpha / cG)$$

Уравнение (9) имеет тот же вид, что и полученное ранее в работе [1] для адиабатического реактора смешения. Эффект рекуперации проявляется в замене теплоты реакции Q ее эффективным значением Q_{eff} , зависящим от скорости подогрева реагентов в теплообменнике. С уменьшением потока смеси G через реактор величина Q_{eff} стремится к значению $Q_m = 2Q$. Температуры T , T_1 , и T_2 соответственно стремятся к значениям

$$T_m = T_0 + 2a_0 Q / c, \quad T_{1m} = T_{2m} = T_a \quad (10)$$

Имея ввиду, возможность достижения температур выше температуры адиабатического сгорания реагирующей смеси T_a , рекуперативный реактор смешения можно характеризовать как «сверхадиабатический» реактор. Рекуперация тепла продуктов не меняет глобального баланса тепла в системе – поток энтальпии, поступающий в систему в точности равен потоку энтальпии на выходе из нее. Однако, в самом реакторе плотность энтальпии выше, чем в исходных реагентах и продуктах, покидающих теплообменник. Способность активных систем к концентрации энергии в зоне реакции характерна для многих процессов горения [5,6].

Зависимость разогрева реактора и его производительности от расхода реагентов представлены на рис.2.

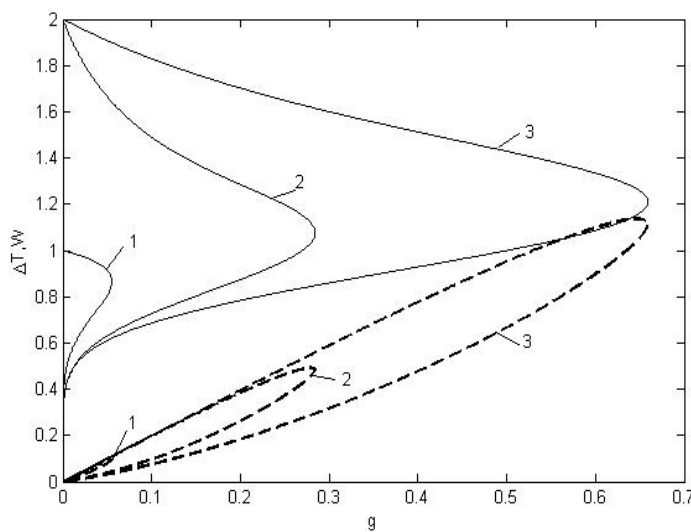


Рисунок 2. Зависимость разогрева $\Delta T = (T - T_0) / (T_a - T_0)$ и скорости конверсии $w = W(T, a) / W(T, a_0)$ от безразмерных значений расхода ($g = G / \rho V k(T_a)$) и интенсивности теплообмена ($\alpha_0 = \alpha / c \rho V k(T_a)$); 1 - $\alpha_0 = 0$, 2 - $\alpha_0 = 0.1$, 3 - $\alpha_0 = 0.5$. $E / R T_a = 10$; $T_0 / T_a = 0.3$

Безразмерные величины α_0 и g на этом рисунке характеризуют отношения времени реакции при температуре T_a к времени теплообмена реагентов с продуктами и временем пребывания смеси в реакторе соответственно. При фиксированном значении α_0 имеется три ветви решения уравнения (9), отвечающие высокотемпературному, промежуточному и низкотемпературному режимам. В последнем случае температура в реакторе близка к начальной и скорость конверсии мала (в масштабах рис.2 эта ветвь сливается с осью абсцисс). Промежуточная ветвь отвечает неустойчивым состояниям, которые не могут быть реализованы в автономном режиме работы реактора. Практический интерес представляет верхняя ветвь решения, отвечающая значительным саморазогревам и высокой скорости и глубине конверсии. Как видно из рис.2, высокотемпературный режим может реализоваться лишь при скоростях подачи реагента G меньше некоторого критического значения G^* . Более высокие скорости подачи приводят к переходу в низкотемпературный режим, т.е. к срыву процесса. Производительность реактора достигает максимального значения при расходе G близком к G^* . Критические условия перехода с низкотемпературной ветви решения на высокотемпературную (воспламенение) и обратно (потухание) можно найти определив точки экстремума функции $G(T)$ задаваемой уравнением (9)

$$T_* = T_0 + RT_0^2 / E, \quad G_* = \rho V k(T_0) e^{(T_a - T_0)E / RT_0^2} \quad (11)$$

$$T^* = T_a - RT_a^2 / E, \quad G^* = \rho V k(T_a) e^{-1} RT_a^2 / [E(T_a - T_0)] \quad (12)$$

$$T_a = T_0 + (T_a - T_0)(1 + 2\alpha / cG) / (1 + \alpha / cG) \quad (13)$$

Выражения (11),(12) для точки воспламенения (T_*, G_*) и потухания (T^*, G^*) записаны в приближении большого значения параметра $Z = E(T_a - T_0) / RT_0 T_a$, что означает сильную температурную зависимость скорости реакции. При значениях $Z < 4$ критические явления воспламенения и потухания не возникают. Анализ соотношений (11)-(13) приводит к заключению, что рекуперация тепла не оказывает влияние на температуру воспламенения, но увеличивает критический расход G_* . При больших скоростях подогрева реагентов ($\alpha / cG \gg 1$) критический расход в точке воспламенения может в два раза превосходить значение G_* при отсутствии рекуперации ($\alpha = 0$).

Наиболее сильное воздействие рекуперации проявляется в увеличении температуры потухания T^* и соответствующим резким возрастанием расхода G^* . Величина G^* является основной рабочей характеристикой реактора, поскольку она определяет его максимальную пропускную способность в высокотемпературном режиме с глубокой конверсией реагентов. Рис. 2 иллюстрирует быстрое увеличение производительности реактора при интенсификации теплообмена реагентов с продуктами (рост α). Эффективность использования рекуперации в реакторе смешения можно характеризовать отношением r предельного значения расхода в условиях рекуперации ($G^*(\alpha)$) к соответствующему значению G^* без теплообмена продуктов с исходными реагентами ($\alpha = 0$). Величина r определяется соотношениями:

$$r = \exp[A(t-1)/t]^2 (1-t)/(t-t_0); \quad t = t_0 + (1-t_0)(2\alpha^* + r)/(\alpha^* + r) \quad (14)$$

$$\text{Здесь } \alpha^* = \alpha / \rho V k(T_a) e^{-1} RT_a^2 / E(T_a - T_0), \quad A = E / RT_a, \quad t_0 = T_0 / T_a$$

Можно показать, что значение r сильно возрастает с увеличением скорости теплообмена α . Темп роста тем выше, чем больше параметры A и t_0 . Предельное значение $r = r^*$, достигаемое при бесконечно высокой скорости теплообмена, показывает потенциал увеличения производительности реактора за счет эффекта рекуперации:

$$r^* = r(\alpha \rightarrow \infty) = .5(2 - t_0)^2 \exp[A(1 - t_0)/(2 - t_0)]$$

Оценка величины r^* при значениях параметров $A=15$, $t_0=.3$ показывает, что потенциал увеличения производительности реактора смешения за счет интенсивной рекуперации составляет более двух порядков.

Наряду с сосредоточенной схемой теплообмена, представленной на рис. 1, возможна альтернативная схема рекуперации, предполагающая распределенный обмен тепла между продуктами и реагентами в противоточном теплообменнике, рис. 3.

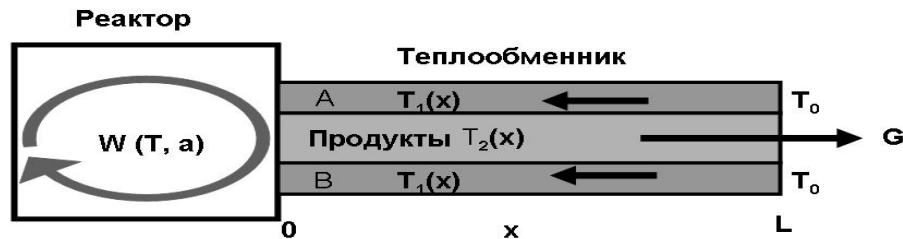


Рисунок 3. Реактор идеального перемешивания с противоточным теплообменником между продуктами и исходными реагентами (A, B).

Распределение температур в подающих реагенты ($T_1(x)$) и отводящем продукты ($T_2(x)$) каналах удовлетворяют уравнениям:

$$cGdT_1/dx = \alpha(T_1 - T_2), \quad cGdT_2/dx = \alpha(T_1 - T_2) \quad (15)$$

Граничным условием для T_1 является заданная начальная температура реагентов T_0 на входе в теплообменник ($x = L$), для температуры T_2 - температура продуктов на выходе из реактора ($x = 0$)

$$T_1(x = L) = T_0, \quad T_2(x = 0) = T \quad (16)$$

Решение задачи (15)-(16) позволяет определить температуру продуктов T_{10} на входе в реактор и температуру продуктов T_{2L} , покидающих теплообменник

$$T_{10} = T_1(x = 0) = T_0 + (T - T_0)\alpha L / (cG + \alpha L)$$

$$T_{2L} = T_2(x = L) = T_0 + (T - T_0)\alpha L / (cG + \alpha L)$$

Энергетический и массовый балансы реактора описываются уравнениями (3) – (5) с заменой температуры T_1 на величину T_{10} . Температура в реакторе определяется из

уравнения (9), где величина Q_{eff} принимает значение $Q_{eff}^L = Q(1 + \alpha L / cG)$

Эффективная теплота реакции и максимальная температура в реакторе с проточным теплообменником неограниченно возрастают с уменьшением расхода реагентов G , интенсификацией теплообмена α и увеличением длины теплообменника L . Зависимости $T(G)$ представленные на рис.4, имеют тот же характер, что и для случая реактора с сосредоточенным теплообменником (рис.3).

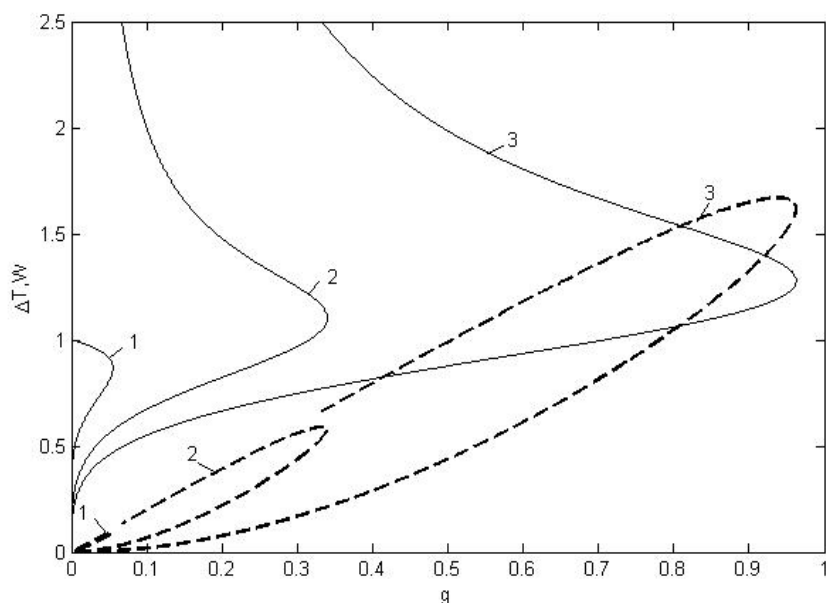


Рисунок 4. Зависимость разогрева $\Delta T = (T - T_0) / (T_a - T_0)$ и скорости конверсии $w = W(T, a) / W(T, a_0)$ от безразмерных значений расхода ($g = G / \rho V k(T_a)$) и интенсивности теплообмена ($\alpha_L = \alpha L / c \rho V k(T_a)$). $E / R T_a = 10$; $T_0 / T_a = 0.3$.

1 - $\alpha_L = 0$, 2 - $\alpha_L = 0.1$, 3 - $\alpha_L = 0.5$.

Различие проявляется в резком возрастании T в области малых расходов. Критические условия воспламенения и потухания для реактора с противоточным теплообменником определяются выражениями (11)-(12) с заменой температуры T_a на величину $T_a^L = T_0 + a_0 Q_{eff}^L / c$. Эффективность рекуперации r определяется соотношениями (14) при $T_a = T_a^L$. С увеличением интенсивности теплообмена α и длины теплообменника L эффективность рекуперации неограниченно возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б. // ЖТФ. 1941. Т.11. № 6. С. 493-500.
2. Weinberg F.J. // Nature. 1971. v.233. № 24. P. 239-241.
3. Hardesty D.R., Weinberg F.J. // Combustion Science and Technology. 1974. V.8. P.201-214.
4. Weinberg F.J. // Combustion Science and Technology. 1996. V.121. P. 3-22.
5. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. // ДАН. 1979. Т.249. №3. С.585-588.
6. Aldushin A.P., Rumanov I.E., Matkovsky B.J. // Combust. And Flame. 1999. V.118. p.76 - 90.

РЕЖИМЫ РАЗВИТИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПРИ ПРОТЕКАНИИ СЛАБОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

С.Г. Вадченко

Вторая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

В данной работе впервые экспериментально исследовано нестационарное температурное поле в условиях теплового взрыва при протекании слабоэкзотермических систем на примере прямого синтеза из элементов различных алюминидов железа. Метод теплового взрыва (ТВ), используется, когда волновой режим горения или

самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1] затруднен или невозможен из-за малого теплового эффекта реакции и протекающих в ходе синтеза фазовых переходов. Метод теплового взрыва, заключается в предварительном нагреве смеси реагентов до температуры самовоспламенения и используется для получения различных интерметаллидов.

Несмотря на систематическое изучение процессов СВС и ТВ различных интерметаллидов [2], тепловая картина развития процесса воспламенения в системах с фазовым переходом до сих пор подробно не изучалась. Теоретический анализ влияния фазовых превращений первого рода на критические условия воспламенения металлов проведен в [3]. Было показано, что если критическая температура самовоспламенения близка к температуре фазового перехода, то последний может существенно изменить период индукции воспламенения. Более подробно теоретическое описание процессов, протекающих после индукционного периода, в зависимости от условий теплообмена и кинетики реакции проведено в работах [4,5], где было показано, что в зависимости от критериев Био и Франк-Каменецкого реализуется несколько режимов развития реакции, но при анализе в этих работах не учитывалась возможность фазовых превращений в реагентах.

В экспериментальных работах на типичных термограммах процесса нагрева и развития теплового взрыва, полученных с использованием одной или двух термопар, помещенных в центре образца и на его поверхности, обычно фиксируется участок прогрева, плато, обусловленное плавлением алюминия, и участок взрывного разогрева образца, без детализации процессов, происходящих на стадии начала и развития теплового взрыва [6]. Поэтому, как правило, все процессы в СВС, самопроизвольно начинающиеся при предварительном нагреве, называются тепловым взрывом.

В предложенном в данной работе методе для записи температур использовались четыре термопары, расположенные по радиусу поперечного сечения цилиндрического образца. Термопара №1 находилась на оси образца, термопара №4 – вблизи его боковой поверхности. Термопары 2 и 3 соответственно на расстоянии 1/3 и 2/3 радиуса образца. Показания термопар записывались на компьютер. В экспериментах варьировался состав (3Fe–Al, Fe–Al, Fe–3Al, Fe–5Al, Fe–6Al), относительная плотность (от насыпной до 0,6), диаметр образца (33; 40 и 50 мм) и скорость его нагрева. Длина образца составляла 1–1,5 диаметра. Для равномерного прогрева образца он помещался в печь с длиной изотермической зоны значительно превышающей длину образца, а торцы образца хорошо теплоизолировались. Эксперименты проводились в аргоне при атмосферном давлении. До температуры ниже температуры воспламенения на 30–40 °С образец нагревался со скоростью до 0,5 град./сек, далее скорость нагрева устанавливалась в пределах 0,04–0,3 град./сек. Для этого при достижении на поверхности образца температуры, ниже температуры воспламенения на 5–30 °С, нагрев печи прекращался. Дальнейший нагрев происходил инерционно, и до температуры развития теплового взрыва за счет разности температуры печи и образца ΔT устанавливался либо «быстрый нагрев», (0,3 град./сек), либо «медленный нагрев» (0,04 град./сек). Здесь и далее скоростью нагрева будем считать среднюю скорость нагрева поверхности образца, осуществляющуюся в последние 40 сек индукционного периода.

Термограммы режимов развития процесса при различных скоростях нагрева образцов показаны на рис. 1–4. На рис.1 показана типичная термограмма нагрева образца и его воспламенения, охватывающая весь интервал температуры и времени взаимодействия. При рассмотрении процесса в таком масштабе детали поведения температуры образца, как правило, незаметны, поэтому далее будем рассматривать ограниченную во времени область температурных изменений вблизи температуры воспламенения.

Для случая, приведенного на рис.1 отметим, что скорость нагрева составляет 0,27 град./сек, а разность температур между поверхностью и центром образца к началу

процесса составляет около 30°C . Воспламенение образца начинается на поверхности, что соответствует режиму зажигания. Далее процесс распространяется от поверхности образца к его центру как волна горения, скорость ее движения достигает 1–2 мм/сек. В образцах Fe–5Al, Fe–6Al при остывании регистрируется участок постоянной температуры, обусловленный кристаллизацией избыточного алюминия.

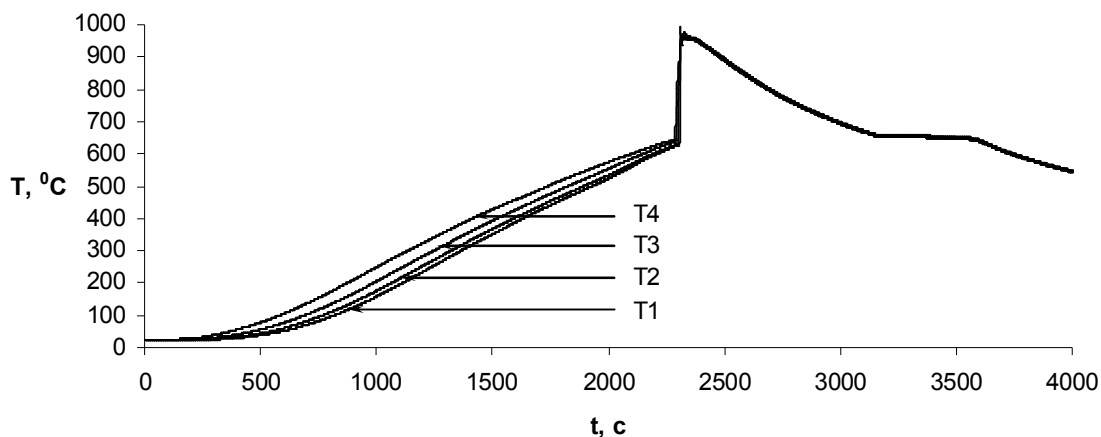


Рисунок 1. Общая картина развития процесса воспламенения в системе Fe+6Al при скорости нагрева поверхности образца 0,27 град./сек.

При малых скоростях нагрева образца (менее 0,1 град./сек) во всем его объеме практически отсутствует распределение температуры и частицы алюминия достигают температуру фазового перехода (плавления) почти одновременно. При медленном нагреве время нахождения образца при температуре вблизи температуры плавления алюминия может достигать 1,5 часов. За время нагрева в области контакта частиц может произойти взаимная диффузия алюминия и железа с образованием пленки продукта FeAl_3 , не обладающей такими защитными свойствами, как у оксида алюминия. Для начала бурного развития реакции достаточно небольшой флуктуации температуры или состава смеси в какой-либо части образца, что приводит к плавлению пленки продукта (согласно диаграмме фазового состояния системы Fe-Al состав FeAl_3+xAl , содержащий 98-99 ат.% алюминия, плавится при температуре 655°C). Через образовавшийся дефект расплавленный алюминий растекается по частицам железа, происходит резкое увеличение поверхности реагирования и скорости тепловыделения. В этом режиме воспламенение чаще происходит в центре образца (режим самовоспламенения), но может происходить и на его боковой поверхности, или в одной из промежуточных между ними точке, или одновременно в нескольких точках. На рис.2 показан случай, когда скорость нагрева поверхности составляет 0,08 град./сек. Здесь резкий рост температуры начинается в окрестности термопары, расположенной на расстоянии $1/3$ радиуса от поверхности образца, а затем происходит одновременное воспламенение во всем объеме (режим объемного развития реакции). В таких случаях процесс распространяется по образцу также как волна горения.

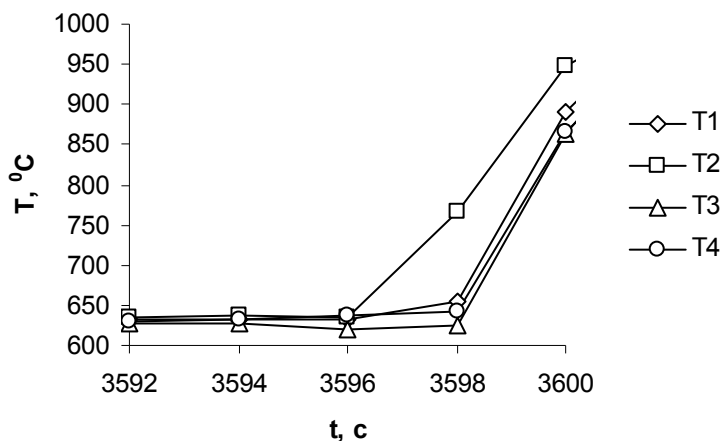


Рисунок 2. Тепловой взрыв в системе Fe+Al при скорости нагрева поверхности образца 0,08 град./сек.

При скоростях нагрева поверхности образца, промежуточных для достижения режимов самовоспламенения и зажигания, разность температур между поверхностью и центром образца может достигать 20 °C. В этом случае, как и в режиме зажигания, интенсивная реакция начинается на поверхности образца или в приповерхностном слое, но из-за отсутствия достаточного теплового потока от печи, на фазовый переход расходуется больше тепла от химической реакции, чем в режиме зажигания. Нарастание температуры в этом случае имеет колебательный характер.

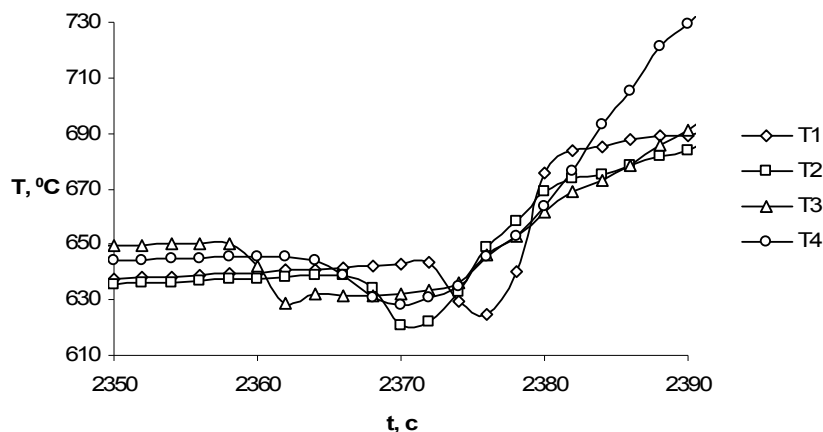


Рисунок 3. Тепловой взрыв в системе Fe+6Al при скорости нагрева поверхности образца 0,12 град./сек.

Процесс, показанный на рис.3 наблюдается при скорости нагрева поверхности образца 0,12 град./сек и характеризуется быстрым понижением температуры в индукционный период, а затем ее ростом. Возможен и другой, более сложный режим развития процесса, показанный на рис.4, наблюдавшийся при скорости нагрева поверхности образца 0,16 град./сек.

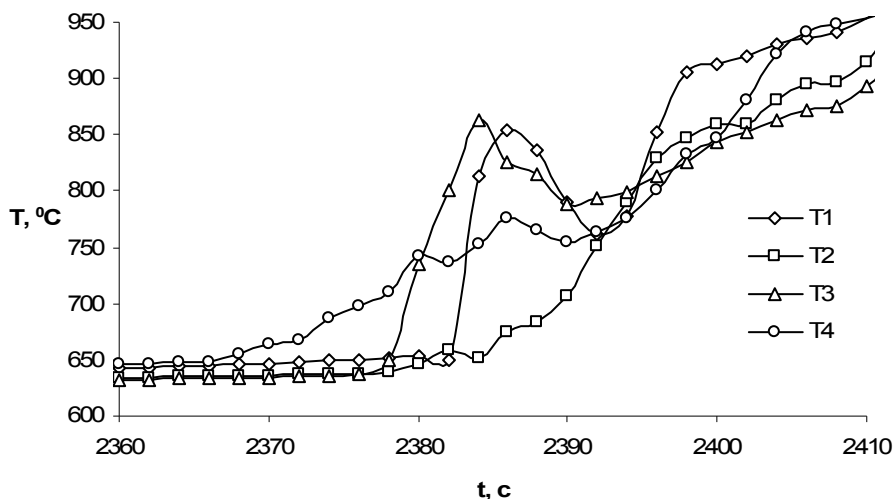


Рисунок 4. Тепловой взрыв в системе Fe+6Al при скорости нагрева поверхности образца 0,16 град./сек

Одной из причин возникновения колебаний является высокая удельная теплота плавления алюминия, одна из самых больших из известных для различных металлов и веществ, а используемое в качестве второго компонента железо, также имеет несколько полиморфных переходов, протекающих в интервале температур $T_{\alpha-\beta-\gamma-\delta} = 770-1400$ °C. В процессах плавления и полиморфного перехода поглощается значительное количество тепла, что может приводить к торможению реакции. Можно предложить следующий механизм процесса. После начала реакции для завершения фазового перехода необходимо еще некоторое количество тепла. На этот процесс расходуется тепло, генерируемое химической реакцией. Поэтому после начала реакции в одной из областей образца (назовем ее первой зоной), в соседней с ней областью (вторая зона) начинается плавление, на которое расходуется тепло из первой зоны. Это приводит к замедлению развития процесса в первой зоне, но после частичного плавления и развития реакции во второй зоне, теплоотдача из первой зоны уменьшается, и процесс в ней вновь ускоряется. Далее начинается процесс в третьей зоне, соседней со второй, и картина развития процесса повторяется, приобретая автоколебательный характер. Часто замедление или ускорение скорости роста или колебания температуры в соседних зонах происходят в противофазе. Предложенный тепловой механизм возникновения колебаний температуры в образце играет роль в развитии процесса, но не может объяснить двух существенных фактов – понижения температуры на несколько десятков градусов (рис. 4) и большой скорости понижения температуры. Очевидно, что при относительно небольших скоростях нагрева, используемых в данной работе, температура частиц в индукционный период не может превысить температуру плавления алюминия, и, соответственно, при плавлении не может происходить ее снижение. Наблюдаемая скорость охлаждения при колебаниях температуры в индукционный период составляет 4-5 град./сек, что на порядок превышает скорость естественного охлаждения образца в условиях эксперимента.

Более вероятной причиной понижения температуры в индукционный период может быть движение расплава в образце. В зависимости от скорости нагрева образца, реакция и тепловыделение начинаются в различных зонах образца. Предельными случаями являются зажигание, при этом реакция начинается на поверхности образца и самовоспламенение. В последнем случае реакция начинается внутри образца. В перегретых областях реакция алюминия с железом приводит к плавлению алюминия или образующейся пленки продукта. Образовавшийся расплав в зависимости от места его образования может двигаться по межпоровому пространству. Вследствие зависимости величины поверхностного натяжения от температуры расплав в поре движется от

горячего торца к холодному [7]. При движении расплава за ним создается зона разрежения, и вследствие дроссельного эффекта температура в зоне разрежения резко падает. При большой скорости нагрева (режим зажигания) температура поверхности выше температуры внутренних областей образца, поэтому течение, возникающее в капиллярах, соединяющихся с поверхностью и окружающей атмосферой, не создает в них разрежения и понижения температуры. При объемном самовоспламенении, вследствие практически однородного распределения температур по сечению образца, нет движущей силы для течения расплава в капиллярах. В режиме самовоспламенения, когда температура внутри образца выше, чем на поверхности, движение расплава может приводить к проявлению дроссельного эффекта, что объясняет понижение температуры с большой скоростью и на значительную величину. Движение расплава к поверхности и его «выпотевание» или вытекание на поверхность - известное явление, наблюдавшееся и ранее [7,8]. Особенно наглядно это показано в работе [8], где исследовался тепловой взрыв в системе алюминий – титан. В этой работе в индукционный период в определенных условиях наблюдалось «вытекание» на поверхность образца капель расплава. Суммарный объем появляющихся на поверхности капель расплава составлял до трети объема образца. После некоторой задержки капли вновь всасывались в образец, и происходило его воспламенение.

Рентгенофазовый анализ образцов Fe_3Al показал, что при колебательном развитии процесса получаемый продукт содержит минимальное количество других фаз ($FeAl$, $FeAl_3$ и т.д.). Возможной причиной этого является гомогенизация смеси за счет движения расплава в объеме образца.

Отметим, что ранее подобные режимы воспламенения были обнаружены при исследовании окисления циркониевых проволок методом электротермографии [9]. Воспламенение проволок происходит при их нагреве до температуры $\alpha - \beta$ перехода (для циркония $T_{\alpha-\beta} = 845$ °C), когда скорость диффузии кислорода в цирконии скачком увеличивается на несколько порядков. При низком давлении кислорода тепловой эффект реакции сравним с теплом, поглощаемым при $\alpha - \beta$ переходе. Уменьшение величины электрической мощности, используемой для нагрева проволоки или уменьшение скорости нагрева приводит к появлению эффекта понижения температуры перед ТВ или автоколебаний температуры вблизи $\alpha - \beta$ перехода. В этом случае процесс возникновения колебаний температуры является чисто тепловым, и он обусловлен тем, что при полиморфных переходах, в отличие от плавления возможен значительный перегрев металла. Это подтверждает общность процессов, протекающих при ТВ при наличии в системе фазовых превращений.

Осуществление автоколебательных режимов развития процесса теплового взрыва в исследованных смесях зависят от плотности образца, его геометрических размеров (массы) и состава и условий теплоотдачи. Наиболее ярко они проявляются в слабо экзотермических системах, поэтому в данной работе для иллюстрации использованы модельные смеси $Fe-xAl$, однако при определенном соотношении плотности, массы и условий теплоотдачи (давления газа), подобные режимы были найдены для других систем ($B-Al$, $Ti-Al$).

Таким образом, детальное исследование динамики изменения температур в сечении образцов при тепловом взрыве СВС-систем с фазовым переходом позволило обнаружить различные режимы развития теплового взрыва, в том числе впервые обнаружен автоколебательный режим развития процесса. Этот режим оказался наиболее благоприятным для получения однофазного соединения Fe_3Al .

Работа выполнена при поддержке РФФИ 08-03-00215-а и по гранту Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ 5258.2008.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. ДАН. 1972. Т. 204. №2. С. 366–369.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1989. 212 с.

3. Харатьян С.Л., Вакина З.Г. Григорьев Ю.М. ФГВ. 1976. № 5. С.692-698.
4. Мержанов А.Г., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. ДАН. 1998. т.362. №1. С. 60-64.
5. Мержанов А.Г., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. ФГВ. 1999. Т.35. №6. С. 65-70.
6. Мержанов А.Г., Письменская Е.Б., Пономарев В.И., Рогачев А.С. ДАН. 1998. Т. 363. №2. С. 203–207.
7. Зозуля В.Д., Цветков В.В. ФГВ. 1995. Т.31. №1. С.60-65.
8. O.K. Kamynina, S.G. Vadchenko, A.E. Sytshev, A.S. Rogachev, L.M. Umarov, N.V. Sachkova. Int. Journal of SHS. 2007. vol.16. no. 3. PP. 137-140.
9. Вадченко С.Г., Красников Н.И., Григорьев Ю.М., Мержанов А.Г. В сб.: «Физика аэродисперсных систем». Киев-Одесса. «Вища школа». 1982. Вып. 24. С.41-46

НАНОСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

***Е.В. Пугачева, Н.В. Сачкова, С.Я. Жук, Н.А. Вакин, Д.Е. Андреев,
В.Н. Санин, В.И. Юхвид, В.Н. Борщ***

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

Ранее нами был разработан новый класс катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов на основе полиметаллических материалов со структурой типа металлов Ренея. Прекурсорами этих систем являлись сложные СВС-интерметаллиды переходных металлов второй половины 3d-ряда [1-3].

Катализаторы на основе никеля, содержащие добавки кобальта, обладают довольно высокой активностью (температура 80%-ной конверсии СО равна 250⁰С, а пропана – 300⁰С), однако стабильность их неудовлетворительна. Уже после четырех экспериментов такие образцы практически полностью теряют свою активность.

Микрофотографии поверхности никель-кобальтовых катализаторов (рис. 1а), снятые на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), демонстрируют пересеченный характер рельефа, пронизанный глубокими трещинами. Тем не менее, удельная поверхность таких образцов не превышает 6 м²/г.

Введение в состав этих катализаторов меди в качестве третьего компонента, повысило их активность, однако стабильность таких образцов оказалась еще ниже. Морфология их поверхности (рис. 1б), равно как и удельная поверхность, не претерпели существенных изменений.

Только добавки марганца в катализаторы на никелевой основе позволили кардинально изменить ситуацию. Температура 80%-ной конверсии СО и пропана на никель-кобальт-марганцевых образцах уменьшилась в среднем на 50⁰С в первом эксперименте. Затем активность спадала до уровня порядка 80% от начальной, и далее фиксировалась на этом уровне. Наибольшая продолжительность непрерывного эксперимента составляла 8 часов.

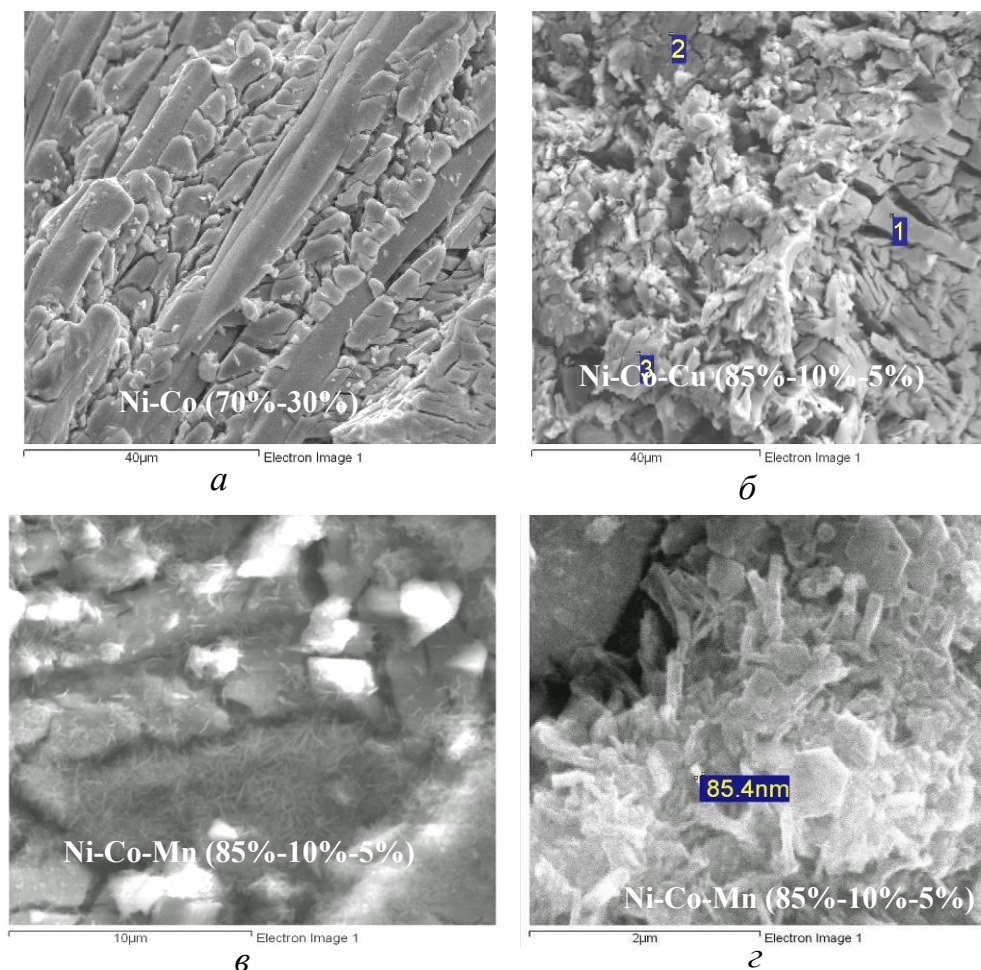


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности катализаторов на основе никеля.

Подробное изучение морфологии большого количества никель-кобальт-марганцевых и никель-марганцевых катализаторов различного состава показало, что добавка марганца вызывает образование специфической структуры на поверхности (рис. 1, 2). На первом этапе исследований эта структура определялась нами как волокнистые образования с длиной > 1 мкм и диаметром ≤ 100 нм. Однако, в результате более детального изучения оказалось, что поверхностная наноструктура образована преимущественно из шестигранных пластин толщиной порядка ≤ 100 нм и диаметром 1-1,5 мкм (рис. 1г). Они могут быть ориентированы в пространстве различным образом, но большая их часть перпендикулярна поверхности подложки.

Микронзондовый анализ состава поверхности в области наноструктур показал повышенное содержание марганца и кислорода, т.е. они представляют собою преимущественно оксидные или металл-оксидные образования. При повышении содержания марганца в образцах морфология их поверхности не претерпевает существенных изменений (рис. 2 г-е), однако величина удельной поверхности возрастает с 8 ($\text{Ni}85\%-\text{Co}10\%-\text{Mn}5\%$) до 31 $\text{м}^2/\text{г}$ ($\text{Ni}75\%-\text{Co}10\%-\text{Mn}15\%$), а затем падает. Каталитическая активность при этом медленно растет до выхода на плато при содержании Mn 15%.

На следующем этапе были синтезированы и исследованы полиметаллические катализаторы на основе железа. Оказалось, что активность железо-кобальт-марганцевых катализаторов в процессе окисления CO выше, чем у никель-кобальт-марганцевых катализаторов, а в процессе окисления пропана – наоборот, ниже.

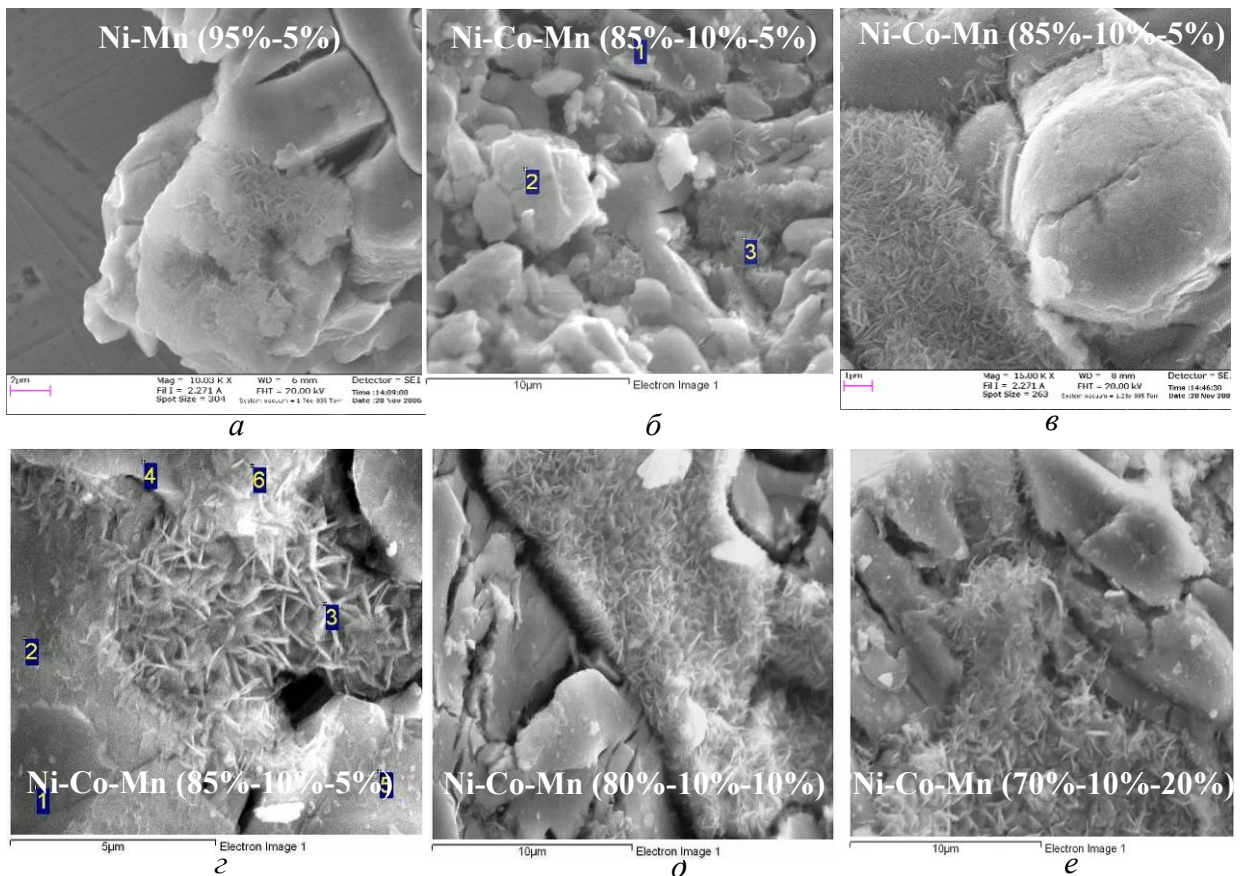


Рисунок 2. Микрофотографии марганецсодержащих катализаторов на никелевой основе.

Стабильность этих образцов пока еще не достигает уровня катализаторов на основе никеля. После 8 экспериментов их активность падает до величины, составляющей в среднем 1/3 от первоначальной. Величина удельной поверхности катализаторов на основе железа поднимается до уровня более $43 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании марганца $\geq 9\%$.

Морфология поверхности железосодержащих катализаторов существенно не отличается от таковой для никельсодержащих систем, в том числе по зависимости от концентрации марганца (рис.3 *a-в*). Области с наноструктурой на поверхности также образуются на участках поверхности прекурсоров, обогащенных марганцем. Наблюдается, по данным рентгенофазового анализа, высокое содержание ромбоэдрической фазы оксидов железа. Тем не менее, этот факт слабо сказывается на структуре поверхности.

Дальнейшее расширение состава катализаторов, связанное с введением добавок церия, привело к заметным изменениям в активности образцов, как на основе никеля, так и железа. Низкотемпературная активность свежеприготовленного катализатора в процессе окисления CO не наблюдается, а конверсия CO на уровне около 20% при температуре в районе 150°C проявляется только начиная со второго эксперимента.

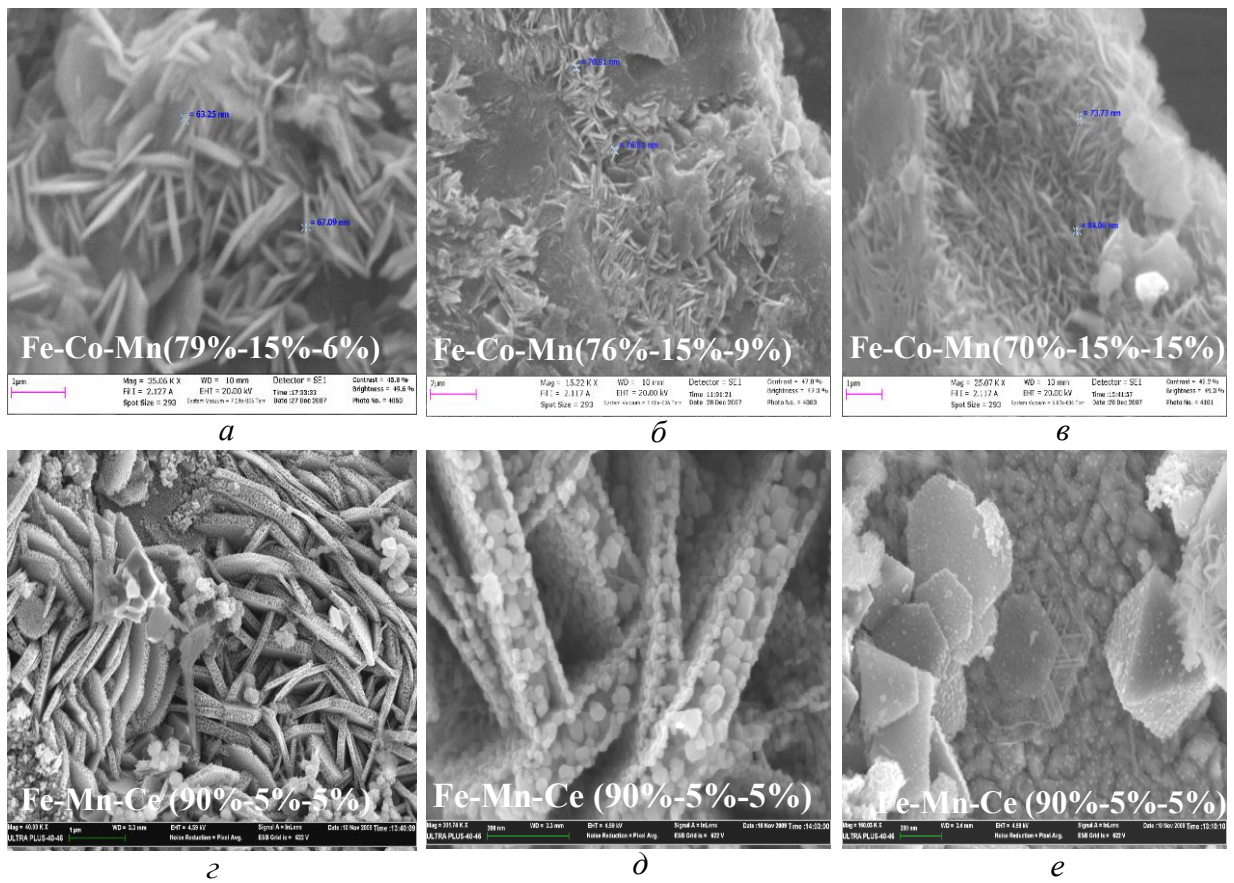


Рисунок 3. Морфология поверхности катализаторов на основе железа.

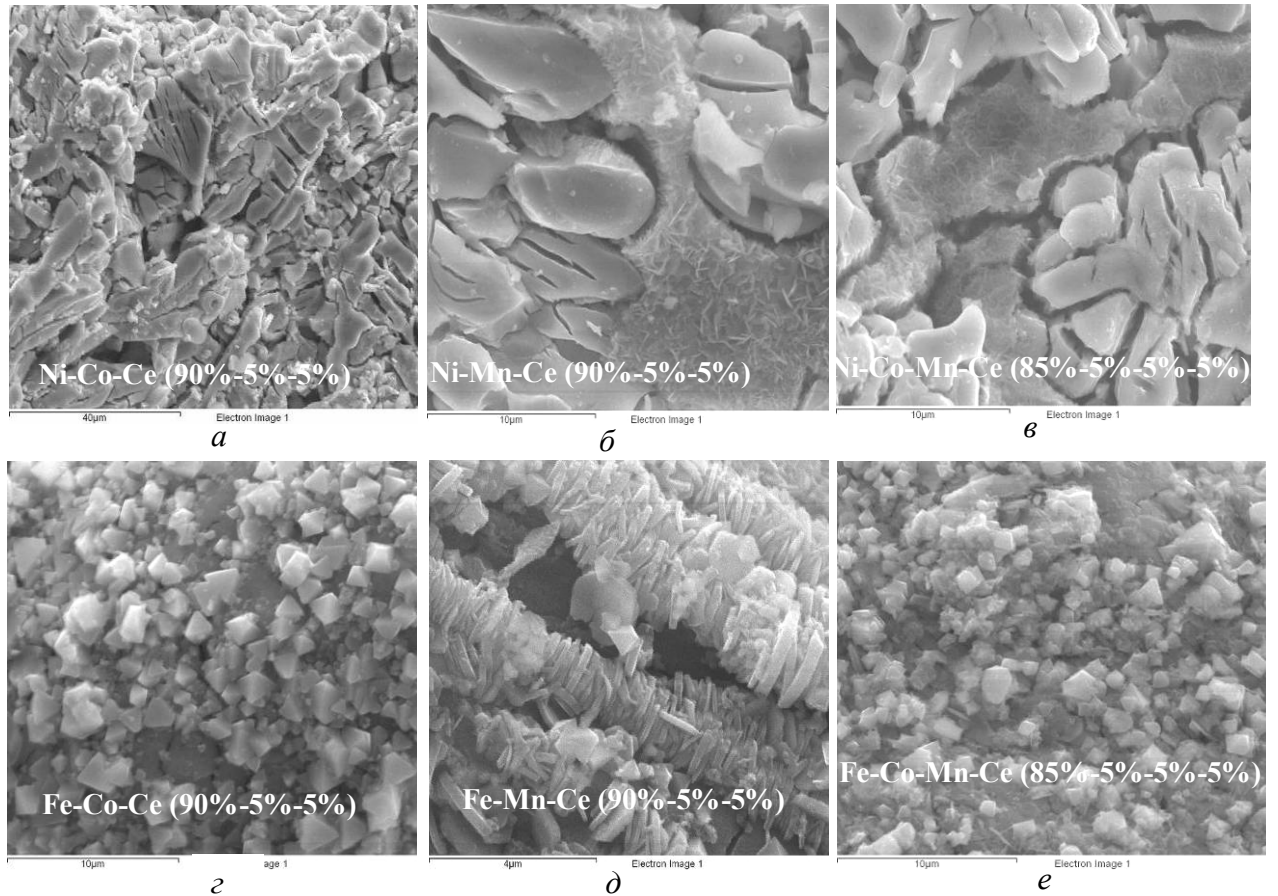


Рисунок 4. Микрофотографии поверхности церий содержащих катализаторов.

Повышение активности при добавке церия имеет место только для образцов, не содержащих марганца, причем наноструктуры на поверхности катализатора при этом не образуются (рис. 4а). Поверхностная структура церий содержащих катализаторов на основе никеля с добавками марганца не зависит от наличия в их составе кобальта (рис. 4 б, в). Катализаторы на основе железа с добавками церия в значительной мере покрыты слоем ромбоэдров Fe_2O_3 размером более 1 мкм (рис. 4 г, е). Наноструктура на поверхности железо-марганец-цериевых катализаторов, так же как и на никелевых катализаторах, состоит из плоских шестиугольных пластин (рис. 3 г, е). На некоторых образцах формируются протяженные слоистые субструктуры из соединенных плоскостями пластин (рис. 4 д). Пластины иногда срастаются также по ребрам, образуя звездообразные комплексы.

Исследования на СЭМ с высоким разрешением показали (рис. 3 д), что эти пластины не сплошные и состоят из отдельных зерен размером 20-30 нм. Плоские поверхности пластин имеют более плотное строение, внутри пластины промежутки между зернами больше, образуя систему нанопор. Это говорит о том, что пластины проницаемы для газа и, скорее всего, реакция идет на поверхности зерен внутри пластин. Причины образования таких почти идеальных поликристаллических шестиугольников на материалах разного состава пока неясны.

Таким образом, в результате настоящего исследования показано, что морфология наноструктур на поверхности полиметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов тесным образом связана с их активностью и стабильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов // Доклады Академии Наук, 2008, т. 419, № 6, с. 775-777.
2. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И. СВС полиметаллических сплавов и получение из них катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические Материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 839–846.
3. Pugacheva E. V., Borshch V. N., Zhuk S. Ya., Andreev D. E., Sanin V. N., Yukhvid V. I. SHS-Produced Intermetallides as Catalysts for Deep Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons // International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2010. – №19(1). – P. 65–69.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ TiH_2 методом TRXRD

Д.Ю. Ковалев, В.К. Прокудина, В.И. Ратников, В.И. Пономарев
Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

Гидриды переходных металлов и, в частности гидрид титана, являются специфическими материалами. С одной стороны, они не обладают рекордными показателями физико-химических свойств по сравнению с карбидами, нитридами и боридами, однако находят применение для решения ряда задач. Широко известно применение гидридов в качестве материала для безопасного хранения водорода. Перспективным является использование TiH_2 в качестве промежуточного продукта для получения мелкодисперсного порошка Ti из дешевого титанового сырья. В работах [1-3] разработан способ получения порошка титана из титановой губки в процессе СВС гидрирования и дегидрирования. Идея заключается в проведении СВС – гидрирования

титановой губки, размола полученного гидрида и далее проведения процесса дегидрирования при нагреве в вакууме. Очевидно, что для выбора оптимальных температур и продолжительности процесса необходимо знание механизма и кинетики фазообразования. Закономерности удаления водорода в большинстве публикаций исследовались методами термогравиметрии или по росту давления в изолированном объеме. В работе [4] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции со временем съемки единичной рентгенограммы 2 минуты было показано, что при нагреве происходит прямой переход гидрида титана в твердый раствор на основе α -Ti, что не согласуется с известной диаграммой состояний системы Ti-H [5].

Цель работы – установление последовательности и кинетических закономерностей фазовых переходов, сопровождающих процесс термического разложения порошкового гидрида титана с использованием *in situ* метода времяразрешающей рентгеновской дифракции – TRXRD.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался гидрид титана дисперсностью менее 160 мкм, полученный методом СВС – гидрирования. Образцы готовили сухим прессованием порошка в пресс-форме прямоугольного сечения. Относительная плотность брикета составляла 0.5, размеры – 15x13x8 мм.

Для определения последовательности и особенностей фазовых превращений при дегидрировании, использовался метод TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющий в режиме реального времени проводить регистрацию изменений фазового состава в течение термообработки.

Сущность метода заключается в регистрации дифракционной картины в широком угловом диапазоне от кристаллических фаз образца, за время сопоставимое со временем протекания фазовых превращений при проведении термообработки. В отличие от мировой практики [6], где источником служат станции на базе синхротронного излучения, в настоящей работе использовалась лабораторная установка со стандартной рентгеновской трубкой типа БСВ-29, мощностью 2.5 кВт [7]. Исследования проводились на медном излучении ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано. Образец помещался в камеру со специальной печью сопротивления, имеющей окна для прохода рентгеновских лучей и установленную на гониометре. Эксперименты проводились в вакууме при постоянной откачке. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением $2 \times 10 \text{ мм}^2$. Для регистрации дифрактограмм использовался однокоординатный позиционно чувствительный детектор ЛКД-4 [8]. Количество каналов регистрации составляло 1024. Угловой интервал съемки был выбран в пределах $30^\circ - 50^\circ$ по шкале 2θ , что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Проводилась предварительная юстировка и эталонирование детектора по известному угловому положению линий исходного TiH₂. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 5 секунд, а их количество в серии – 64. Получали до 12 серий рентгенограмм, характеризующих процесс фазообразования в течение всего процесса термообработки, вплоть до охлаждения образца. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ТПП 10, которая находилась в контакте с поверхностью образца. Регистрация давления в камере проводилась датчиком давления МС2000, предназначенным для непрерывного преобразования значения разрежения или избыточного давления в унифицированный токовый сигнал. Сигналы от термопары и датчика давления через АЦП записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Скорость нагрева, вплоть до максимальной температуры 570°C составляла около 12 град/мин, далее внешний нагрев отключался.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов до и после нагрева выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлена рентгенограмма исходного гидрида титана, используемого в работе. Материал является однофазным, все отражения соответствуют рефлексам δ -фазы, имеющей структуру CaF_2 . Параметр решетки, рассчитанный по 5 отражениям, составляет 4.4513 Å. Эта величина близка к значению 4.448 Å для $\text{TiH}_{1.924}$ (JCPDS 25-982).

На рис. 2 представлена типичная серия рентгенограмм, полученная при термообработке гидрида титана. «Дифракционное кино» отображено в виде двухмерного поля в координатах угол – время, а интенсивность линии пропорциональна степени его черноты. Слева показаны отдельные сечения в характерные моменты времени. Как видно из представленной картины, процесс носит явно стадийный характер. На рис.3, вместе с термограммой процесса, приведена кинетика изменения интенсивности характерных линий исходной и образующихся фаз.

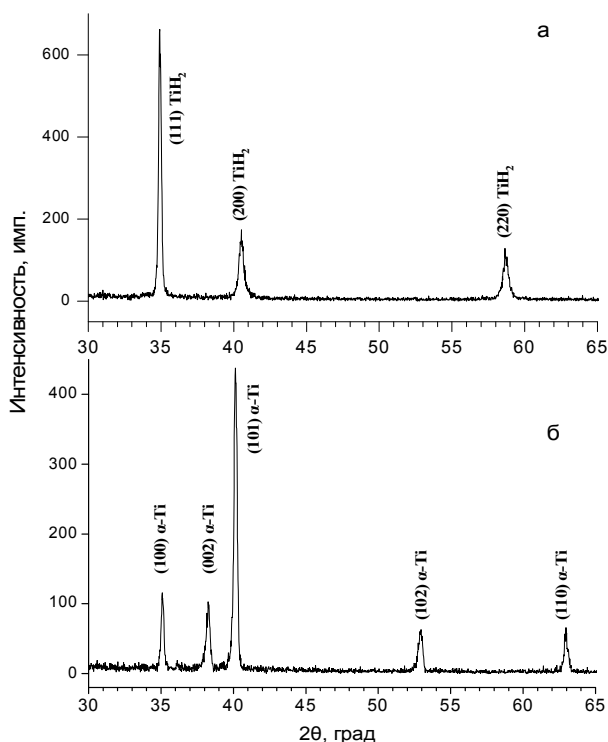


Рисунок 1. Рентгенограммы исходного TiH_2 (а) и продукта после дегидрирования при температуре 570°C (б)

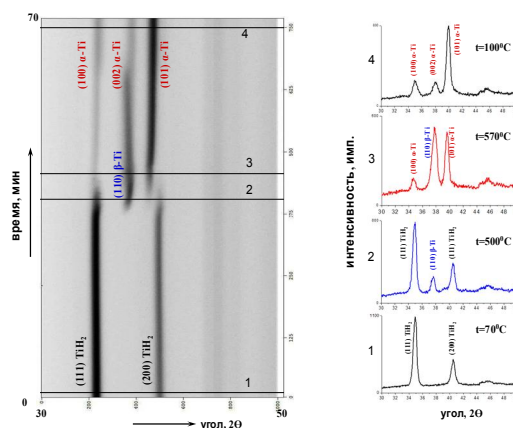


Рисунок 2. Дифракционная картина процесса термообработки гидрида титана

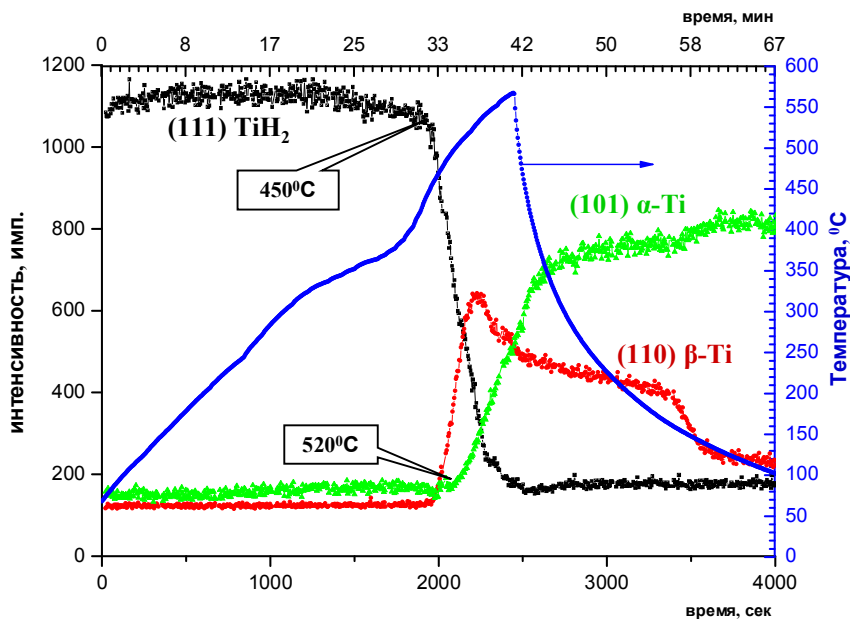


Рисунок 3. Изменение интенсивности дифракционных линий фаз при нагреве TiH_2 и термограмма процесса.

Ослабление линий гидроксида титана становится заметным температуре $\sim 450^\circ\text{C}$. Падение интенсивности его рефлексов вплоть до уровня фона продолжается в течение 10 минут, температура при этом достигает 570°C . Событию с началом падения интенсивности TiH_2 начинается формирование линии с угловым положением 37.4° в шкале 2θ . Она идентифицируется как линия (110) $\beta\text{-Ti}$ (JCPDS 44-1288). Оценка параметра ячейки этой фазы по линии (110) дает величину $a=3.401\text{\AA}$, что выше значения для $\beta\text{-Ti}$ ($a=3.3065\text{\AA}$). В процессе нагрева наблюдается смещение углового положения этой линии до 37.9° ($a=3.357\text{\AA}$). Очевидно, что образующаяся фаза представляет собой твердый раствор водорода в $\beta\text{-Ti}$, что и приводит к росту параметра ячейки по сравнению с чистым $\beta\text{-Ti}$. Удаление водорода приводит к смещению отражения (110) и уменьшению параметра ячейки твердого раствора водорода в $\beta\text{-Ti}$. Увеличение интенсивности рефлекса (110) с момента зарождения продолжается в течение 4 – 5 минут, вплоть до температуры 520°C (рис. 3). Далее наблюдается уменьшение его интенсивности. Фаза на основе $\beta\text{-Ti}$ существует около 20 минут. Одновременно с началом падения линии (110) $\beta\text{-Ti}$ при 520°C начинается формирование двух линий с угловым положением 34.65° и 39.61° (рис. 2). Они идентифицируются как линии (100) и (101) $\alpha\text{-Ti}$ (JCPDS 44-1294). Параметры ячейки этой фазы при температуре 570°C , рассчитанные по двум линиям составляют $a=2.989\text{\AA}$, $c=4.771\text{\AA}$, что выше параметров для $\alpha\text{-Ti}$ ($a=2.9505\text{\AA}$, $c=4.6826\text{\AA}$). С понижением температуры наблюдается смещение линий в сторону уменьшения параметров ячейки. Продукт после охлаждения является однофазным (рис. 1б) и представляет собой фазу $\alpha\text{-Ti}$ с параметрами ячейки $a=2.9531\text{\AA}$ и $c=4.6974\text{\AA}$, что близко к стандартному значению (JCPDS 44-1294). Несколько повышенные параметры указывают о наличии в структуре $\alpha\text{-Ti}$ остаточного водорода. Следовательно, на второй стадии процесса дегидрирования TiH_2 возникает фаза, представляющая собой твердый раствор водорода в $\alpha\text{-Ti}$. Смещение его линий в процессе термообработки свидетельствует о постепенном удалении водорода из решетки $\alpha\text{-Ti}$.

Кинетика изменения давления в системе с наложенной на дифракционное поле термограммой процесса (рис. 4) показывает, что удаление водорода из TiH_2 начинается

при температуре около 360°C . Отсутствие на дифракционной картине процесса видимых изменений вплоть до 450°C связано, по всей вероятности, с наличием области гомогенности TiH_2 . Выход водорода осуществляется без изменения структурного типа гидрида титана. Подтверждением этому факту является наблюдаемая тенденция смещения линий исходного TiH_2 в сторону больших углов при нагреве выше 360°C . Такое смещение происходит вопреки тепловому расширению, которое должно приводить к противоположной тенденции смещения линий в сторону меньших углов. Максимальный выход водорода регистрируется при формировании фазы твердого раствора водорода в α -Ti.

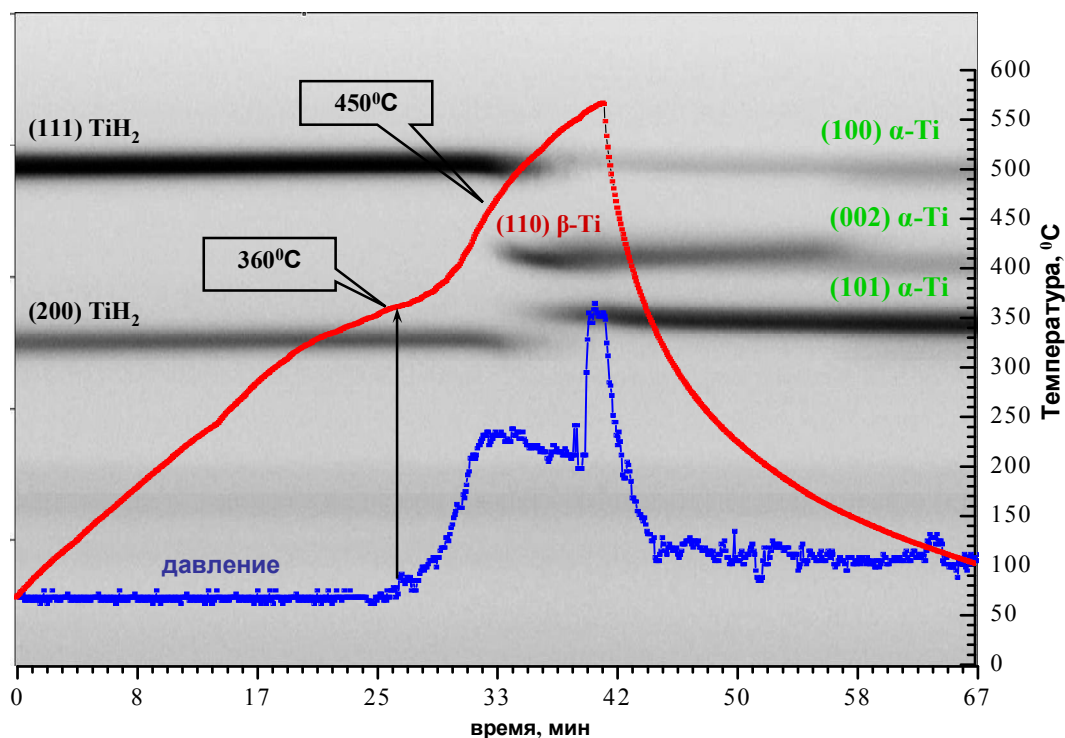


Рисунок 4. Дифракционная картина, термограмма процесса и кинетика изменения давления в системе при нагреве.

Таким образом, процесс фазообразования при дегидрировании TiH_2 носит стадийный характер. При достижении температуры 450°C начинается фазовый переход кубического гидрида титана в кубическую фазу твердого раствора водорода в β -Ti. Далее, по мере уменьшения концентрации водорода протекает полиморфное превращение кубической фазы β -Ti в гексагональную фазу твердого раствора водорода в α -Ti. Данная последовательность фазообразования находится в полном соответствии с равновесной диаграммой состояния Ti-H [5]. При непрерывном нагреве до 570°C со скоростью 12 град/мин время полного дегидрирования поверхностного слоя составляет 25 минут. Полученные результаты приводят к выводу о возможности проведения дегидрирования при температуре ниже 600°C , что обеспечит получение порошка титана с дисперсностью, не превышающей дисперсность используемого гидрида титана.

Заключение

Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции проведено исследование процесса термического разложения порошкового гидрида титана в вакууме при температуре до 570°C . Установлена последовательность фазовых переходов при дегидрировании материала. Показано, что процесс носит стадийный характер. Первый этап связан с фазовым переходом исходного гидрида титана в твердый раствор водорода в β -Ti. На второй стадии наблюдается полиморфное превращение твердого раствора на

основе β -Ti в твердый раствор на основе α -Ti. Сопоставление кинетики газовой выделенной, дифракционной картины и термограммы процесса, показало, что температура, начиная с которой происходят заметные изменения фазового состава порошкового гидрида титана, составляет 450⁰С.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Ратников В.И. Пат. 2208573 (РФ) Способ получения гидрида титана, 2002.
2. Ratnikov V.I., Borovinskaya I.P., Prokudina V.K. SHS Hydrogenation and following Dehydrogenation of Titanium Sponge. Int. Journal of SHS, 2006, v.15, №2, p.193-202
3. Ратников В.И., Прокудина В.К., Беликова А.Ф., Сачкова Н.В. Получение порошка титана из титановой губки СВС - гидрированием и дегидрированием. Известия Вузов. Порошковые материалы и функциональные покрытия, 2009, №4, с.25-30.
4. Sandim H., Morante B., Suzuki P. Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride powder Using in situ High-temperature X-ray Diffraction (HTXRD). Materials Research, 2005, v.8, n.3, 293-297
5. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd edition. Ohio: ASM International, Metals Park; 1986.
6. Rogachev A., Gachon J., Grigoryan H.. Phase evolution during gasless combustion of the micro- and nano- heterogeneous system: Time resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A543 2005 175-179.
7. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Пономарев В.И. и др. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС. ДАН, 1993, т.328, №1, с.72-74.
8. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии. Кристаллография, 1995, т.40, №1, с.14-17.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

С.С. Бацанов

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2009

Принято к публикации в Журнале структурной химии

В последние годы интерес физиков и материаловедов прикован к нанофазам, строение и свойства которых могут существенно отличаться от таковых в образцах макро-размеров. Экспериментально установлены зависимости структурных параметров – межатомных расстояний и координационных чисел атомов, упругих характеристик – модулей упругости разных типов, давлений фазовых переходов, температур и энтальпий плавления, энергий запрещенной зоны и диэлектрической проницаемости от размеров частиц кристаллов трёхмерного пространственного строения. Размерный эффект в различных физических свойствах твёрдых тел проявляется на зёрнах размером ≤ 0.1 мкм, когда вклад поверхностных атомов в общее число атомов в объёме тела составляет $\sim 3\%$ для зёрен размером 100 нм, $\sim 30\%$ для 10 нм и $\sim 50\%$ для 5 нм. Настоящая статья является обзором экспериментальных данных, полученных, главным образом, в последнее время, по изменениям структуры и физических свойств кристаллов при уменьшении их размеров,

Изменение координационных чисел атомов при дроблении кристаллов

Атомы, находящиеся на поверхности кристалла, имеют меньшее число связей с ближайшими соседями, т.е. их координационное число (N_c) меньше, чем в объёме тела. Простейший пример представлен на рис.1, где приведена решетка NaCl с $N_c = 6$. Как можно видеть, атом на поверхности куба имеет $N_c = 5$, на ребре 4, в углу 3. Поскольку при уменьшении размера зёрен растёт концентрация поверхностных атомов, понижается и

среднестатистическое координационное число атомов (\bar{N}_c). Оценки, сделанные в 1986-1987 гг. [1, 2], показали, что в зёрнах размером 5-10 нм \bar{N}_c понижается на 1-2 (табл. 1).

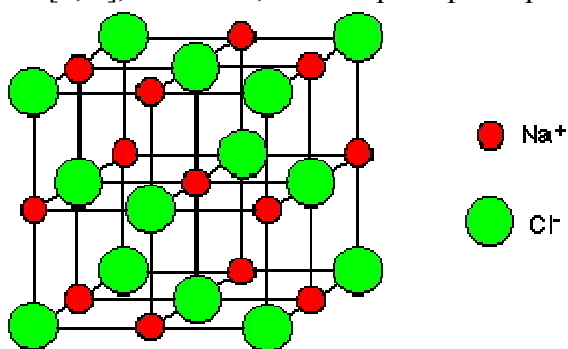


Рисунок 1. Кристаллическая решётка NaCl.

Таблица 1. Изменение координационных чисел при достижении определённых размеров (нм) кластеров.

Кристалл	$-\Delta N_c = 1$	$-\Delta N_c = 2$
α -Fe	6.2	3.4
NH ₄ Br	9.6	5.2
CsI	10.0	5.4
Cs	13.2	7.2

Подробные вычисления \bar{N}_c для кластеров магния разных размеров выполнил Роданер [3]. На рис.2 показано, как изменяется отношение числа поверхностных атомов магния к общему числу атомов в образце по мере диспергирования кристаллов. Из графика следует, что минимальный нанобразец 3D-кластера Mg содержит 8 атомов с $N_c = 3$, 2D-кластер будет содержать 4 атома с $N_c = 2$, и при переходе к димеру N_c понижается до 1. На рис.3 приведены результаты расчётов \bar{N}_c в зависимости от числа атомов в образце Mg.

В книге [4] приведены \bar{N}_c в кластерах разных размеров, выраженных в параметрах элементарной ячейки (D), для структурных типов ZnS, NaCl, CsCl; в табл. 2 выписаны эти значения и их отличие от N_c макро-образцов ($\Delta N_c/N_c$).

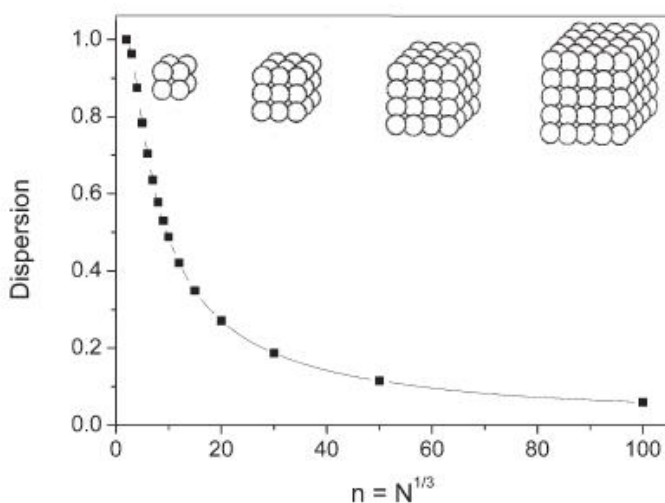


Рисунок 2. Отношение числа поверхностных атомов n к общему числу N . (Dispersion) в объёме кристаллов магния разных размеров [3].

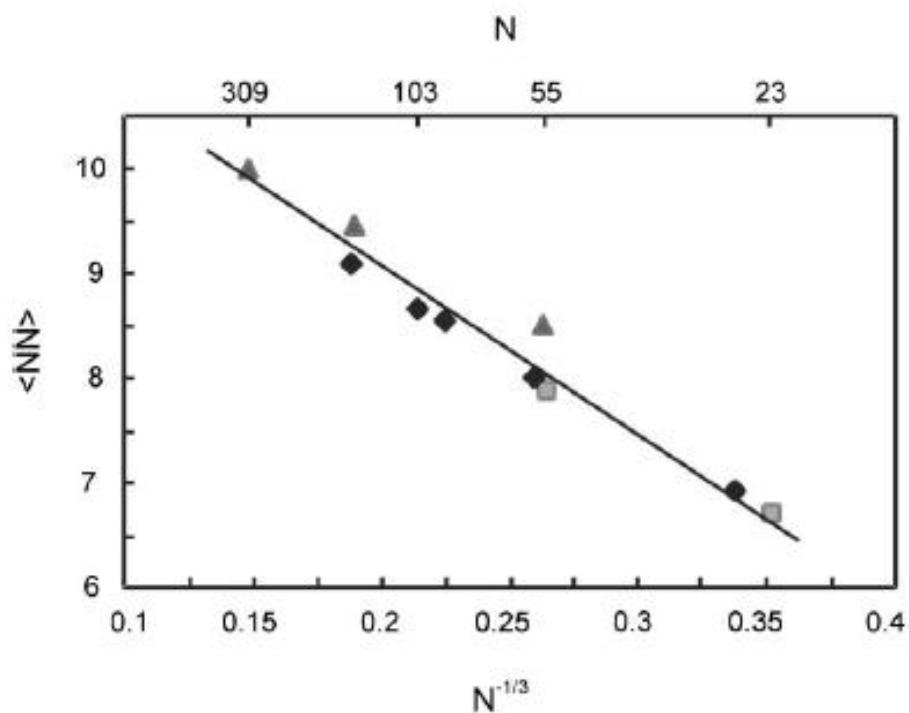


Рисунок 3. Изменение координационного числа ($\langle NN \rangle$) в структуре Mg при вариации размеров кластеров (N – число атомов в кластере) [3].

Таблица 2. Изменение координационных чисел при дроблении кристаллов.

Стр. тип	ZnS ($N_c=4$)		NaCl ($N_c=6$)		CsCl ($N_c=8$)	
	\bar{N}_c	$\Delta N_c/N_c$	\bar{N}_c	$\Delta N_c/N_c$	\bar{N}_c	$\Delta N_c/N_c$
25	3.77	0.057	5.88	0.020	7.11	0.111
20	3.715	0.071	5.85	0.025	6.91	0.136
15	3.625	0.094	5.805	0.032	6.59	0.176
10	3.455	0.136	5.71	0.048	6.01	0.249
6	3.145	0.214	5.535	0.077	5.05	0.369
5	3.00	0.250	5.45	0.092	4.63	0.421
4	2.805	0.299	5.325	0.112	4.10	0.488
3	2.51	0.372	5.13	0.145	3.38	0.578
2	2.03	0.492	4.76	0.206	2.37	0.704
1	1.14	0.715	3.86	0.357	1.00	0.875

Как видно из этой таблицы, абсолютные и относительные изменения среднестатистических координационных чисел атомов в разных структурных типах неодинаковы и поэтому физические следствия этих изменений также будут различны.

В работе [5] выведено простое уравнение для вычисления \bar{N}_c в различных структурных типах металлов

$$\bar{N}_c = (1 - y)N_c + yN_c^{surf} \quad (1)$$

где y – фракция поверхностных атомов в кристаллическом зерне, N_c – координационное число в объёме кристалла, N_c^{surf} то же на поверхности зерна. В табл.3 приведены значения N_c и N_c^{surf} для разных структурных типов, позволяющие рассчитать \bar{N}_c по уравнению (1) для образцов любого размера.

Таблица 3. Объёмные и поверхностные координационные числа в металлах.

α -Po		КПУ		ОЦК		ГПУ	
N_c	N_c^{surf}	N_c	N_c^{surf}	N_c	N_c^{surf}	N_c	N_c^{surf}
6	3.274	12	7.181	8	4.523	12	6.265

Длины связей и объёмы элементарных ячеек в макро- и наночазах

Согласно установленной Гольдшмидтом и его последователями [6], прямой зависимости длин связей атомов от их координационных чисел, при переходе к наночастицам вместе с уменьшением среднестатистического координационного числа атомов должны уменьшаться средние межатомные расстояния и, следовательно, объёмы элементарных ячеек. Однако, экспериментальные данные указывают на различное изменение объёмов наночастиц без изменения структуры. В табл.4 приведены значения диаметров кластеров и объёмы элементарных ячеек кристаллических структур, рассчитанные как a^3 для кубической сингонии и a^2c – для кристаллов средней категории симметрии; в левом столбце выписаны вещества, в которых при уменьшении размеров образцов уменьшаются их объёмы, а в правом столбце – вещества, у которых при этом увеличиваются объёмы элементарных ячеек.

Таблица 4. Объёмы элементарных ячеек макро- и нанокристаллов.

В-во	Объёмы зёрен			Лит.	В-во	Объёмы зёрен			Лит.
	$V_1, \text{Å}^3$	$V_2, \text{Å}^3$	$\Delta V\%$			$V_1, \text{Å}^3$	$V_2, \text{Å}^3$	$\Delta V\%$	
LiF	$\frac{9}{64.8}$	$\frac{3}{63.1}$	2.6	[7]	Se	$\frac{\text{макро}}{81.8}$	$\frac{13}{82.3}$	0.6	[12]
NaCl	$\frac{15}{178.5}$	$\frac{4.8}{176.9}$	0.9	[7]	c-CdS	$\frac{50}{186.8}$	$\frac{5}{198.5}$	6.3	[13]
NaBr	$\frac{15}{211.9}$	$\frac{3.5}{206.7}$	2.4	[7]	W ₂ N	$\frac{\text{макро}}{70.2}$	$\frac{40}{71.6}$	2.0	[14]
KCl	$\frac{15}{247.3}$	$\frac{2}{242.0}$	2.1	[7]	GaN	$\frac{\text{макро}}{45.65}$	$\frac{3.2}{46.22}$	1.2	[15]
Au	$\frac{\text{макро}}{67.3}$	$\frac{3.2}{65.7}$	2.4	[8]	Y ₂ O ₃	$\frac{100}{1192}$	$\frac{2.6}{1215}$	1.9	[16]
Pt	$\frac{\text{макро}}{60.1}$	$\frac{3.7}{59.2}$	1.5	[8]	ru-TiO ₂	$\frac{24}{62.5}$	$\frac{4}{63.1}$	1.0	[17]
Bi	$\frac{33.2}{212.2}$	$\frac{8.9}{210.9}$	0.6	[9]	ZrO ₂	$\frac{41}{133.3}$	$\frac{7}{134.4}$		[18]
Sn	$\frac{31.8}{108.2}$	$\frac{9.2}{107.8}$	0.4	[9]	HfO ₂	$\frac{45}{41.2}$	$\frac{5}{32.0}$	2.5	[19]
Al ₂ O ₃	$\frac{67}{493}$	$\frac{6}{482}$	2.2	[10]	BaTiO ₃	$\frac{\text{макро}}{64.3}$	$\frac{15}{64.9}$	0.9	[20]
Ga ₂ O ₃	$\frac{\text{макро}}{209.4}$	$\frac{14}{207.0}$	1.1	[11]	ReO ₃	$\frac{\text{макро}}{48.6}$	$\frac{12}{50.0^*}$	2.9	[21]
						$\frac{50.2}{51.0^{**}}$	$\frac{12}{51.0^{**}}$	1.6	

*) ромбоэдрическая фаза

***) моноклинная фаза

Поскольку при уменьшении \bar{N}_c одновременно увеличивается объём тела и сокращаются длины связей (как, например, при переход алмаза в графит), результат одновременного действия этих факторов зависит от того, насколько сильно изменяется \bar{N}_c в данном интервале размеров зёрен: если \bar{N}_c существенно уменьшается, то объём ячейки будет расти, если мало, то из-за сокращения длин связей будет происходить сжатие образца.

Межатомные расстояния на поверхности кристаллов из-за уменьшения координационных чисел поверхностных атомов (при сохранении структуры) по чисто геометрическим причинам должны уменьшаться. Однако, Файбельман [22] предположил, что на поверхности кристаллов близкорасположенные атомы со свободными связями могут соединяться в димеры, и сопоставил длины связей в кристаллах М и молекулах М₂ в качестве предельного случая возможного изменения расстояний на поверхности наночастиц.

Таблица 5. Длины связей (Å) в молекулах и кристаллических металлах.

М	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Al	Bi
$d(M_2)$	2.67	3.08	3.90	2.22	2.53	2.47	2.70	2.66
$d(M)$	3.02	3.66	4.52	2.56	2.89	2.88	2.86	3.07
М	Be	Mg	Ca	Sr	Zn	Cd	Hg	Mn
$d(M_2)$	2.46	3.89	4.27*	4.44*	4.19	3.76	3.63	3.40*
$d(M)$	2.22	3.20	3.95	4.30	2.66	2.98	3.01	2.73

*) [4]

Как можно видеть, в случае пар атомов с внешней s^2 -электронной оболочкой (образующих ван-дер-ваальсовы молекулы) и Mn₂ межатомные расстояния на поверхности могут увеличиваться; в случае Be, Mg (0001), Cd и Zn расстояния в поверхностном слое действительно оказались больше, чем в предыдущем [23]. Однако, кроме этих случаев, длины связей атомов в поверхностном слое всегда меньше, чем в объёме кристаллического образца. Особенно сильное сокращение длин связей было установлено в случае нанчастиц алмаза, где было отмечено образование sp- и sp²-связей в поверхностном слое [24, 25].

В табл.6 приведены экспериментально установленные сокращения межатомных расстояний в поверхностном и предыдущем слоях атомов в ряде кристаллических структур по данным обзора [23] и оригинальных работ, на которые даны ссылки.

Таблица 6. Разница длин связей в верхнем и предыдущем слое атомов.

Кристалл	$-\Delta d_{12}$, %	Кристалл	$-\Delta d_{12}$, %
Алмаз {111}	30	CrN	13
Ti, Zr	30	Fe (310)	12
Al, Pt	23 [26]	CuO (110)	10
Pb {110}	16 [27]	Ru, Co, Re (10 $\bar{1}$ 0)	10
{001}	8 [28]	KI	1.6 [29]
Cu, Ag, Au, Ni	10-15	NaCl	1.4 [30]

Изменение жёсткости кристаллов при переходе к нанофазам

Жёсткость тел, т.е. величина, обратная сжимаемости, характеризуется объёмным модулем упругости, B_0 , измеряемым обычно в ГПа. Эта характеристика может быть определена из измерений сжимаемости или скоростей звука (c_0), поскольку

$$B_0 = \rho c_0^2 \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества. Опыт показал, что при уменьшении размеров кристаллов разных веществ B_0 могут как увеличиваться, так и уменьшаться, подобно изменению объёмов кристаллов, и часто – вследствие этого.

Таблица 7. Изменения жёсткости кристаллов при переходах макро→нано.

В-во	$B_0(\text{м} \rightarrow \text{н}), \text{ГПа}$			Лит	В-во	$B_0(\text{м} \rightarrow \text{н}), \text{ГПа}$			Лит.
	макро	нано	$D, \text{нм}$			макро	нано	$D, \text{нм}$	
ZnS	68	72	11	[31]	MgO	161	144	41	[38]
CeO ₂	230	328		[32]	Al ₂ O ₃	254	152	6	[39]
TiO ₂	180	243	35	[33]	ReO ₃	96*	35.8	12	[21]
Ga ₂ O ₃	184	228	14	[11]	W ₂ N	129**	59.9		
Fe ₂ O ₃	203	305	9	[34]		408	240	40	[14]
AlN	208	321		[35]	SiC	260	201	7	[40]
w-GaN	187	319	2-8	[36]	SnO ₂	204	169	15	[41]
Si ₃ N ₄	339	380		[37]					

*) моноклинная фаза, **) ромбоэдрическая фаза

В табл.7, в левой колонке приведены значения B_0 веществ, которые возрастают при переходе к нано-фазам, а в правой – которые уменьшаются. В ряде веществ, например Mo, Fe, Ni, CuO, жёсткость практически не изменяется при вариации размеров кристаллических зёрен.

Единого объяснения изменения жёсткости тел при переходе от макро- к нанофазам нет. С точки зрения кристаллохимии, увеличение жёсткости является результатом сжатия поверхностного слоя атомов, где поверхностная энергия действует как дополнительное давление, а уменьшение B_0 – наличием пустот в решётке, которые возникают в структурах при уменьшении размеров кристаллических зёрен. Отметим, что нередко наблюдается разброс экспериментальных данных разных авторов в определении B_0 нанофаз одинаковых веществ вплоть до перемены знака изменений. Это может быть вызвано не только ошибками опыта, но и измерениями образцов разных размеров, поскольку жёсткость нано-образцов изменяет знак в окрестностях критического значения размера зерна (d_c) [42] (рис.4).

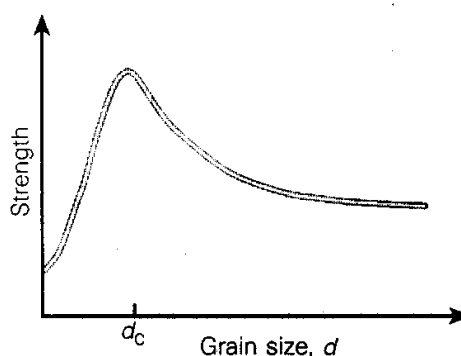


Рисунок 4. Изменение жёсткости кристалла до и после критической точки.

Подробный обзор особенностей и моделей изменения упругих характеристик при переходе объёмных кристаллов в нано-кристаллическую форму дан в статьях [43-45].

Изменение атомной структуры в нанофазах

Уменьшение размеров кристаллов может привести к изменению структурного типа, если приращение поверхностной энергии превысит энтальпию соответствующего фазового перехода. Так, Co в макрообразцах имеет структуру типа ГПУ, в нано-частицах размером 2-5 нм ОЦК-структуру, а размером 10-20 нм – КПУ-решётку [46]. Частицы In диаметром ≤ 5 нм имеют КПУ-структуру, а ≥ 5 нм и вплоть до макрокристалла ОЦТ-решётку [47]. AgI кристаллизуется в кубической форме в случае образцов размером > 50 нм и в гексагональной – в кристаллах < 50 нм [48]. InAs имеет структуру вюртцита в частицах диаметром ≤ 40 нм и структуру сфалерита в зёрнах ≥ 80 нм [49].

Нанофазы ряда окислов также существуют в структурах, не реализованных в объёмных образцах, например: CoO в гексагональной модификации типа ZnO [50], Al₂O₃ в γ -форме, Y₂O₃ в моноклинной модификации, BaTiO₃ в кубической структуре [51], ZrO₂ в тетрагональной и моноклинной модификациях [52, 53], TiO₂ стабилен в форме анатаза при размерах меньше 14 нм [54] и ReO₃ в моноклинной модификации вместо кубической, характерной для макрообразцов [21]. Рекордное на сегодня разнообразие кристаллических модификаций в нанофазах разных размеров реализовано в окиси железа: γ -Fe₂O₃ \rightarrow ε -Fe₂O₃ в частицах с $D \geq 8$ нм, ε -Fe₂O₃ \rightarrow β -Fe₂O₃ при достижении размера частиц 30 нм, а β -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃ в частицах 50 нм-размера [55].

Эти превращения в нанофазах авторы объясняют ролью увеличенной поверхностной энергии, которая при вариации размеров может изменять положение веществ на фазовой диаграмме.

Зависимость давлений фазовых переходов от размеров кристаллов.

В результате изменений объёмов и жесткости кристаллов при уменьшении их размеров можно ожидать изменения давлений фазовых переходов в нанофазах, по сравнению с таковыми в макрообразцах. Поскольку при переходе от макро- к нанообразцам уменьшаются координационные числа, а структурные превращения при высоком давлении идут, как правило, с увеличением N_c , давления фазовых переходов в нанокристаллах должны повышаться. С другой стороны, поверхностная энергия, достигающая в нанофазах больших величин, действует как дополнительное давление и потому для достижения критического для данной фазы сжатия необходимо меньшее внешнее давление. Поэтому, экспериментально в нанообразцах обнаружены как повышение, так и понижение давлений фазовых переходов по сравнению с объёмными кристаллами; в табл.8 приведены соответствующие данные.

Таблица 8. Давления фазовых превращений (ГПа) в макро- и нанообразцах.

Вещ-во	$P_{\text{макро}}$	$P_{\text{нано}}$	D , нм	Лит.	Вещ-во	$P_{\text{макро}}$	$P_{\text{нано}}$	D , нм	Лит.
ZnO	9	14	12	[31]	SnO ₂	11.8	15.0	нано	[62]
ZnS	15.6	20.5	11	[31]	β -Ga ₂ O ₃	7	16.4	14	[11]
CdS	2.7	8.0	4	[56]	AlN	31.4	45.4	нано	[35]
CdSe	2.0	4.9	2	[57]	w-GaN	40	60	2-8	[36]
HgS	13	>15	нано	[58]	CeO ₂	32	26.5	нано	[63]
PbS	3.1	6.3	8	[31]	ru-TiO ₂	13	8.7	30	[59]
an-TiO ₂	4.5	24	9	[59]	γ -Fe ₂ O ₃	35	27	9	[34]
ZrO ₂	3.4	6.1	3	[60]	ReO ₃	3	0.3	12	[21]
GeO ₂	12.4	14.9	40	[61]	Se-I	14	5.6		
					Se-V	140	25.7	13	[64]

Изменение температуры плавления при переходе к нанофазам

Понижение температуры плавления (T_m) нано- образцов по сравнению с объёмными кристаллами установлено уже давно. Лорд Кельвин был первым, кто предположил в 1871 г., что температуры плавления маленьких частиц будут обратной функцией их размеров [65], первая же экспериментальная работа в этом направлении была сделана Павловым в 1909 г. [66]. В нашей работе [67] впервые было обнаружено резкое уменьшение теплоты плавления в результате ударно-волновой дробления твердых тел. Не останавливаясь на ранних работах, которые потом воспроизводились с использованием других, более точных методов, отметим основные результаты.

Процесс плавления состоит из двух этапов – из подготовки тела к началу плавления и самой работы разрушения кристаллической решетки (теплоты плавления, ΔH_m). Физический смысл первого этапа состоит в увеличении амплитуды колебаний атомов до значения, выше которого начинается плавление тела (критерий Линдемана [68]). Поскольку поверхностные атомы имеют меньшее число связей, чем в объёме, их

амплитуда колебаний, а следовательно и интегральная амплитуда колебаний во всём образце будет расти по мере увеличения доли поверхностных атомов, что ведёт к уменьшению T_m , а само дробление зерна за счёт частичного разрушения кристаллической решётки – уменьшает ΔH_m .

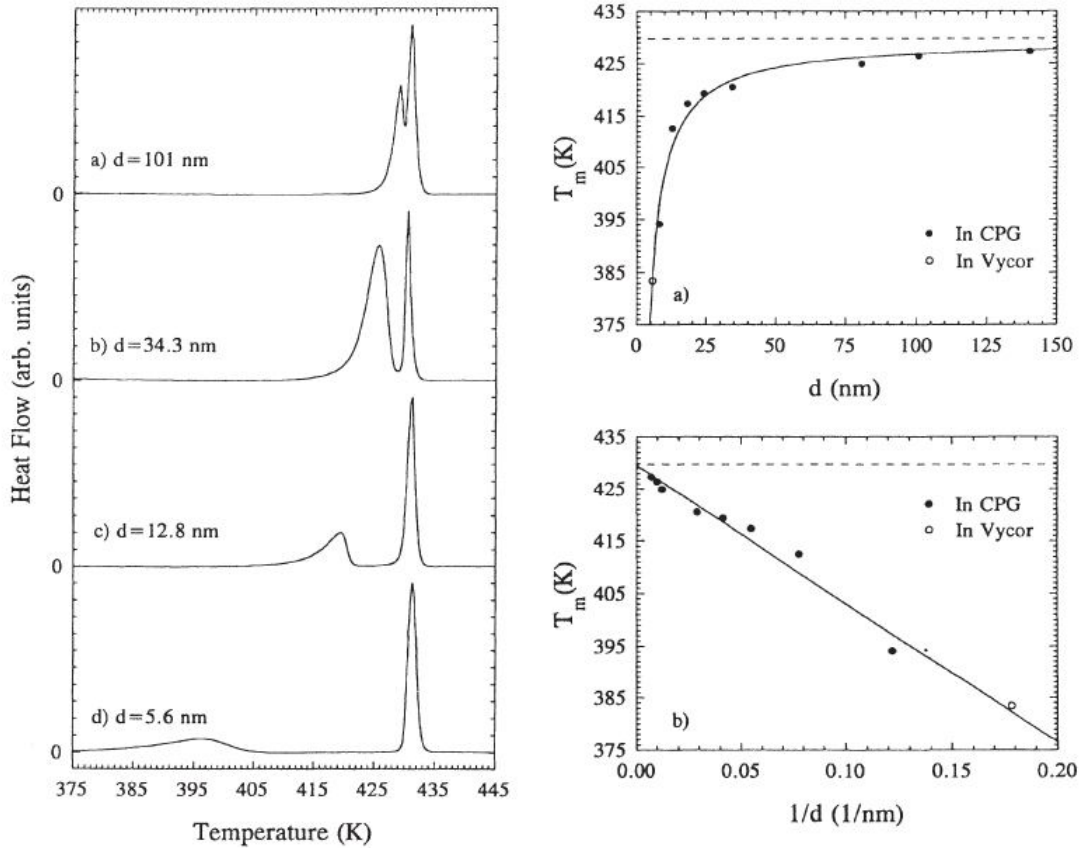


Рис.5 Размерные зависимости энтальпий и температур плавления нанокристаллов индия [3].

Для объяснения наблюдаемых эффектов были разработаны различные термодинамические модели, устанавливающие зависимости температур и энтальпий плавления, дебаевских температур, амплитуд колебаний атомов от размеров кристаллических зёрен [3, 69, 70].

На рисунках 5 и 6 представлены зависимости характеристик плавления от размеров нанокристаллов, а в табл.9 – разности значений T_m нано- и макрообразцов.

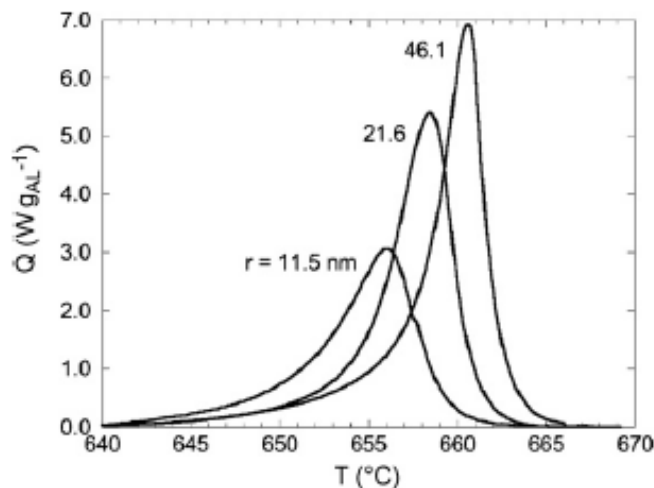


Рисунок 6. Температуры плавления нанобразцов алюминия [71].

Таблица 9. Уменьшение температур плавления кристаллов при переходе от макро- к нано-фазам.

Вещество	D , нм	ΔT_m	Литер.	Вещество	D , нм	ΔT_m	Литер.
Na	32	83	[72]	In	10	105	[74]
Au	2.5	406	[73]	Sn	26	17	[75]
Al	20	13	[71]	Pb	20	13	[76]
				CdS	2	1200	[77]

Аналитическая форма зависимостей T_m и ΔH_m от D имеет вид [71]

$$T_m(D) = T_m(\infty) - \frac{T_m(\infty)\sigma_{sl}}{\Delta H_m(\infty)\rho_s D}, \quad \Delta H_m(D) = \Delta H_m(\infty) - \frac{\sigma_{sl}}{\rho_s D} \quad (3)$$

где знак ∞ означает объёмный кристалл, σ_{sl} – энергия раздела кристалла с жидкостью, ρ_s – его плотность; вторые члены уравнений (3) и (4) могут быть представлены, как функция $const/D$. Можно предположить, что из-за уменьшения энергии кристаллической решётки увеличится и растворимость нанофаз, т.к. для этого потребуется меньшая теплота сольватации.

Понижение температуры и теплоты плавления при уменьшении размеров установлено также для органических кристаллов [78, 79].

Изменение зонной структуры при диспергировании кристаллов

В статье Роданера [3] приведены в графическом виде результаты расчётов зонной структуру твёрдых тел по мере их последовательного дробления вплоть до атомарного состояния, рис.7.

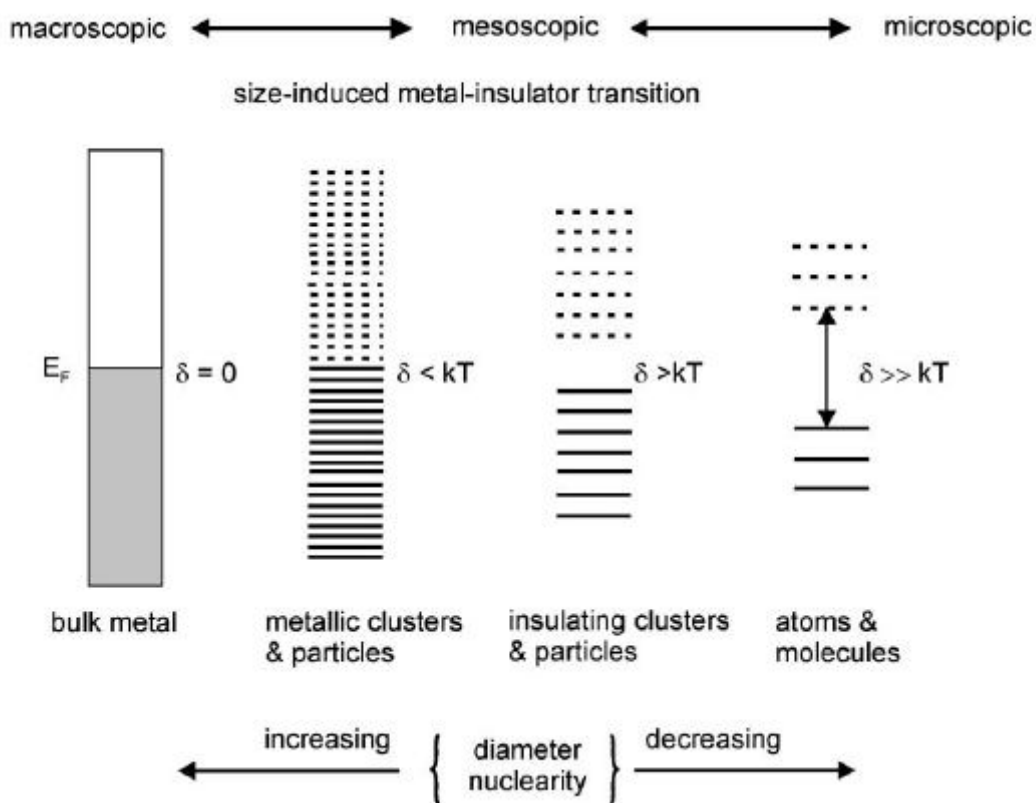


Рисунок 7. Изменение энергий зон при дроблении кристаллов вплоть до атомов и двухатомных молекул [3].

Экспериментальные данные по измерениям ширины запрещённой зоны в макро- и нанообразцах подтверждают эту картину, табл.10.

Таблица 10. Ширина запрещённой зоны в макро- и наночастицах.

Вещ.	E_g, eV		$D, \text{нм}$	Лит.	Вещ.	E_g, eV		$D, \text{нм}$	Лит.
	макро	нано				макро	нано		
графит	0	0.65	0.4	[80]	Si	1.1	3.5	1.3	[87,88]
CdS	2.5	3.6	2	[81]	ZrO ₂	5.2	6.1	7	[53]
CdSe	1.7	2.22	7	[82]	Ga ₂ O ₃	4.9	5.9	14	[11]
PbS	0.41	1.0	4.5	[83]	SnSe	1.3	1.7	19	[89]
Sb ₂ S ₃	2.2	3.8	20	[84]	WO ₃	2.9	3.25	9	[90]
CdI ₂	3.1	3.6	<250	[85]	HfO ₂	5.5	5.5	5	[19]
SnO ₂	3.6	4.7	3	[86]	алмаз	5.5	3.4	4.5	[91,92]

Как можно видеть из табл.10, алмаз является исключением, что объясняется способностью атома углерода образовывать кратные связи (sp^2 -типа) [24, 25] за счёт σ -связей соседних поверхностных атомов. Если же его поверхность насыщена водородом, т.е. представляет собой соединения типа C_nH_{n+6} , где n изменяется от 10 до 26, E_g растёт от 5.8 для $C_{26}H_{32}$ до 6.5 eV для $C_{10}H_{16}$ [93], в полном соответствии с другими веществами.

Размерный эффект в диэлектрической проницаемости кристаллов

На основе данных, представленных в табл.10, и экспериментально установленного закона Мосса [94]

$$\varepsilon^2 \times E_g = const \quad (4)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость (другие зависимости ε от E_g [4]), можно заключить, что по мере уменьшения размера зерна должна падать и величина ε . Все теоретические работы устанавливают именно такую зависимость ε от E_g при переходе от макро- к наночастицам [95-101], что, учитывая зависимость E_g от D (табл.10), может быть сведено к утверждению прямой зависимости ε кристалла от его размера.

Однако, опубликованные экспериментальные данные противоречивы: диэлектрические проницаемости BaTiO₃ [102], SrTiO₃ [103], Ba(Sn_{0.15}Ti_{0.85})O₃ [104], Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ [105], (Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ [106], Si [107] уменьшаются при сокращении размера частиц или толщины плёнки, а GaN [108], CoFe₂O₄ [109] увеличиваются. В кристаллах CdS по данным [110] ε увеличивается, а по данным [111] – уменьшается.

Уменьшение ε титаната бария при уменьшении размера кристаллических зёрен фактически вызвано фазовым переходом тетрагональной (ферроэлектрической) фазы BaTiO₃ в кубическую (параэлектрическую) форму, который в объёмных образцах происходит при 130°C, а в нано-фазе – при комнатной температуре [112]. В работе [113] показано, что $\varepsilon(\text{BaTiO}_3)$ при уменьшении размеров от 430 до 140 нм растёт, а в интервале 140 → 40 нм падает. Понижение ε в наночастицах CdS является кажущимся эффектом, т.к. автор [110] исследовал этот материал в виде пресс-таблеток, приготовленных под давлением 500 атм., что не позволяет получить 100% плотность образца, а формула конденсатора

$$\varepsilon = C \frac{d}{\varepsilon_0 S} \quad (5)$$

где C – ёмкость, d – толщина, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, и S – площадь таблетки, не учитывает пористость, хотя последняя сильно влияет на результат. Определение пористости Si весовым методом в работе [107] также вызывает большие сомнения в правильности результата. Наконец, в работе [114] понижение $\varepsilon(\text{Si})$ на 13% относится к измерениям при частоте в 270-1700 нм, т.е. в видимой и ближней ИК-области (рис.8), где фиксируется практически ε_∞ , которая мало зависит от размеров кристаллов.

Поэтому в наших работах [115-118] измерения ε порошков проводились при частоте 1 кГц иммерсионным методом с точным определением пористости образца (методика [115]). Измерения ε порошков показали прогрессивный рост проницаемости по мере

уменьшения частиц до наноразмерного уровня в алмазе, кремнии, кристаллах щелочных галогенидов до значений ϵ порядка 10^5 - 10^6 (“колоссальные диэлектрические проницаемости”, КДП) и отсутствие заметных изменений ϵ при диспергировании кристаллов слоистой (h-BN) или молекулярной (SnI_4) структур. КДП недавно также зафиксировано в порошкообразном соединении BaSnF_4 , полученном механохимическим синтезом из BaF_2 и SnF_2 [119].

Чем вызвано колоссальное повышение ϵ в титанатах при переходе от кубической к тетрагональной фазам? Общеизвестным объяснением является возникновение дипольного момента полиэдра (μ) в результате смещения иона Ti^{4+} вдоль с-оси из центра координационного полиэдра [20], т.к. $\mu \sim q\Delta d$, где q – заряд атома. В тетрагональной модификации $\epsilon(\text{BaTiO}_3)$ растёт от 1550 до 5000 при уменьшении размера частиц от 430 до 140 нм [113], тогда как для кубической модификации, где все расстояния Ti–O в структуре одинаковы, $\epsilon = 20$. После установления этого факта работы по созданию материалов с высокими ϵ сосредоточились на синтезе веществ с максимальным искажением кристаллической структуры. Недавно получены КДП в таких веществах как $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{11.7}\text{F}_{0.3}$ $\epsilon > 6 \cdot 10^3$ [120], $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$ $\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^4$ [121], $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ $\epsilon > 10^5$ [122], $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [123] $\epsilon = 3.6 \cdot 10^5$, $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ $\epsilon \sim 10^5$ [124], наконец, в $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ достигнуто значение $\epsilon \sim 10^6$ [125].

Изменения длин связей в поверхностном слое по сравнению с внутренними (табл.6) может на порядок превышать изменения длин связей (Δd) в *te*- BaTiO_3 и, поэтому, зафиксированные нами значения КДП дисперсных порошков оказались равны или больше, чем ϵ , полученные на керамике с соизмеримыми изменениями длин связей в координационных полиэдрах.

В работе [115] было обнаружено, что полярные жидкости в результате контакта с алмазным порошком резко повышают свою диэлектрическую проницаемость, а значение ϵ водных суспензий с дисперсным кремнием и алмазом достигает значений 10^4 - 10^6 [118]. Мы объяснили это взаимодействием электронных центров на поверхности алмаза (из-за разорванных связей) с диполями воды или других жидкостей. Наличие таких электронных центров на поверхности алмаза экспериментально обнаружено в [126]. Повышение ϵ полярных жидкостей может быть вызвано ориентационной поляризацией молекул жидкости, вокруг наночастиц алмаза, находящихся в её объёме; вклад ориентационной поляризации показан на рис.8.

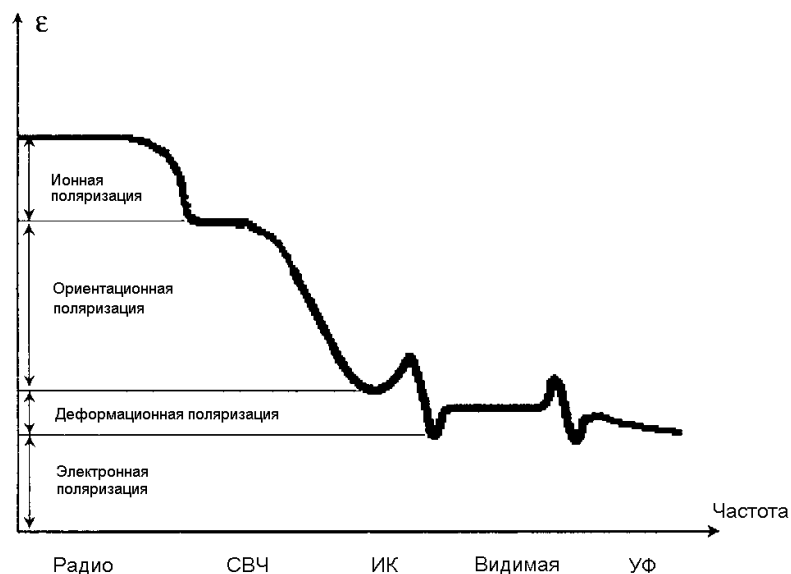


Рисунок 8. Частотная зависимость поляризации конденсированных веществ.

Для проверки этой гипотезы мы измерили ϵ воды, насыщенной нано-частицами алмаза, в температурном интервале от $+25^{\circ}\text{C}$ до -40°C , и обнаружили резкое (на 3 порядка) уменьшение ϵ в интервале от $+1$ до -3°C , когда происходит замерзание “алмазной” воды и её молекулы перестают свободно ориентироваться в электрическом поле. Существенно, что повышение ϵ воды и других полярных жидкостей происходит и при их контакте с тонким порошком гексагонального BN, хотя эффект в данном случае на порядок меньше.

Заключение

Особенности строения и свойств конденсированных веществ в наночастицах открывают новые возможности применения нанокристаллов не только в микроэлектронике и электротехнике, например для создания суперконденсаторов, где требуется большая ϵ , (уравнение 6), но и для решения фундаментальных вопросов структурной химии, например для изменения электронного строения ионных соединений в средах с колоссальными значениями диэлектрических проницаемостей, что может привести к уменьшению электролитической диссоциации вплоть до перехода в молекулярное состояние, поскольку электростатическое взаимодействие по закону Кулона обратно пропорционально ϵ , уже при нормальных термодинамических условиях, по этой же причине – к растворимости солей в органических средах.

В настоящем обзоре акцент сделан на экспериментальные результаты изучения размерного эффекта в строении и свойствах неорганических веществ, а теоретическое объяснение этих данных должно стать задачей специальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокарев В.П. Неорган. матер., 1986, **22**, С.347-348.
2. Бацанов С.С., Бокарев В.П. Неорган. матер., 1987, **23**, С.1054-1056.
3. Roduner E. Chem. Soc. Rev., 2006, **35**, P.583-592.
4. Batsanov S.S. Experimental Foundations of Structural Chemistry. – М.: Moscow Univ. Press, 2008.
5. Pirkkalainen K., Serimaa R. J. Appl. Cryst., 2009, **42**, P.442-447.
6. Бацанов С.С. Журн. структ. хим., 2010, **51**, С. 295-300.
7. Boswell F.W.C. Proc. Phys. Soc., London. 1951, **A64**, P.465-475.
8. Solliard C., Flueli M. Surface Sci., 1985, **156**, P.487-494.
9. Yu X.F., Liu X., Zhang K., Hu Z.Q. J. Phys. Cond. Matt., 1999, **11**, P. 937-944.
10. Chen B., Penwell D., Benedetti L.R., et al. Phys. Rev., 2002, **B66**, P.144101.
11. Wang H., He Y., Chen W., et al. J. Appl. Phys., 2010, **107**, P. 033520.
12. Zhao Y.H., Zhang K., Lu K. Phys. Rev., 1997, **B56**, P. 14322-14329.
13. Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Hergert F., Mager A. Thin Solid Films., 2009, **517**, P. 2586-2589.
14. Ma Y., Cui Q., Shen L., He Zh. J. Appl. Phys., 2007, **102**, P. 013525.
15. Lan Y.C., Chen X.L., Xu Y.P., et al. Mater. Res. Bull., 2000, **35**, P. 2325-2330.
16. Beckl Ch., Ehses K.H., Hempelmann R., Bruch Ch. Scripta Mater., 2001, **44**, P. 2127-2131.
17. Kuznetsov A.Y., Machado R., Gomes L.S., et al. Appl. Phys. Lett., 2009, **94**, P. 193117.
18. Acuna L.M., Lamas D.G., Fuentes R.O., et al. J. Appl. Cryst., 2010, **43**, P. 227-236
19. Cisneros-Morales M.C., Aita C.R. Appl. Phys. Lett., 2010, **96**, P. 191904.
20. M.B.Smith, K.Page, Th.Siegrist, et al. J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**, P. 6955-6963
21. Biswas K., S.Muthu D.V., Sood A.K., et al. J. Phys. Cond. Matt., 2007, **19**, P. 436214.
22. Feibelman P.J. Phys. Rev., 1996, **B53**, P. 13740-13746.
23. Sun C.Q., Tay B.K., Zeng X.T., et al. J. Phys. Cond. Matt., 2002, **14**, P. 7781-7796.
24. Holt K.B. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, **12**, P. 2048-2058.
25. Sikora A., Paolino P., Ftouni H., et al. Appl. Phys. Lett., 2010, **96**, P. 162111.
26. Zhang X.-G., Van Hove M.A., Somorjai, et al. Phys. Rev. Lett., 1991, **67**, P. 1298-1301.
27. Li Y.S., Quinn J., Jonna F., Marcus P.M. Phys. Rev., 1989, **B40**, P. 8239-8244.
28. Lin R.F., Li Y.S., Jonna F., Marcus P.M. Phys. Rev., 1990, **B42**, P. 1150-1155.
29. Okazawa T., Nishimura T., Kido Y. Phys.Rev., 2002, **B66**, P. 125402.
30. Vogt J., Weiss H. Surface Sci., 2001, **491**, P. 155-168.
31. Jiang J.Z. J.Mater.Sci., 2004, **39**, P. 5103-5110.
32. Wang Z., Saxena S.K., Pischedda V., et al. Phys. Rev., 2001, **B64**, P. 012102.
33. Swamy V., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A., et al. Solid State Comm., 2003, **125**, P. 111-115.
34. Jiang J.Z., Olsen J.S., Gerward L., Morup S. Europhys. Lett., 1998, **44**, P. 620-626.
35. Shen L.H., Li X.F., Ma Y.M., et al. Appl. Phys. Lett., 2006, **89**, P. 141903.
36. Jorgensen J.-E., Jakobsen J.M., Jiang J.Z., et al. J.Appl.Cryst., 2003, **36**, P. 920-925
37. Kiefer B., Shieh S.R., Duffy Th.S., Sekine T. Phys.Rev., 2005, **B72**, P. 014102.
38. Yeheskel O., Chaima R., Shen Zh., Nygren M. J. Mater. Res., 2005, **20**, P. 719-725.

39. Chen B., Penwell D., Benedetti L.R., et al. Phys. Rev., 2002, **B66**, P. 144101.
40. Zhu H., Ma Y., Zhang H., et al. J. Appl. Phys., 2008, **104**, P. 123516.
41. Dong Z., Song Y. Chem. Phys. Lett., 2009, **480**, P. 90-95.
42. Yip S. Nature, 1998, **591**, P. 532-533.
43. Lasalmonie A., Strudel J.L. J. Mater. Sci., 1986, **21**, P. 1837-1852.
44. Liang L.H., Zhao M., Jiang Q. J. Mater. Sci. Lett., 2002, **21**, P. 1843-1845.
45. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Progress Mater. Sci., 2006, **51**, P. 427-556.
46. Ram S. Mater. Sci. Eng., 2001, **A304-306**, P. 923-927.
47. Oshima Y., Nangou T., Hirayama H., Takayanagi K. Surface Sci., 2001, **476**, P. 107-114.
48. Горбунов Б.З., Кокуткина Н.А., Куценогий К.П., Мороз Э.М. Кристаллогр., 1979, **24**, P. 334-338.
49. Johansson J., Dick K. A., Caroff P., et al. J. Phys. Chem., 2010, **C114**, P. 3837-3842.
50. Seo W.S., Shim J.H., Oh S.J., et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, P. 6188-6189.
51. McHale J.M., Auroux A., Perrota A.J., Navrotsky A. Science, 1997, **277**, P. 788-791.
52. Pitcher M.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., et al. J. Am. Ceram. Soc., 2005, **88**, P. 160-167.
53. Ramana C.V., Vemuri R.S., Fernandez I., Campbell A.L. Appl. Phys. Lett., 2009, **95**, P. 231905.
54. Zhang H., Chen B., Banfield J.F. Phys. Rev., 2008, **B78**, P. 214106.
55. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., S.-i.Ohkoshi S.-I. J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, P. 18299-18303.
56. Haase M., Alivisatos A.P. J. Phys. Chem., 1992, **96**, P. 6756-6762.
57. Tolbert S.H., Alivisatos A.P. J. Chem. Phys., 1995, **102**, P. 4642-4656.
58. Joy K.M.F., Java N.V., Zhu J.-J. Mod. Phys. Lett., 2006, **B20**, P. 963-970.
59. Wang Z., Saxena S.K., Pischeda V., et al. J. Phys. Cond. Matter., 2001, **13**, P. 8317-8324.
60. Kawasaki S., Yamanaka T., Kume S., Ashida T. Solid State Commun., 1990, **76**, P. 527-530.
61. Wang H., Liu J.F., Wu H.P., et al. J. Phys. Cond. Matt., 2006, **18**, P. 10817-10824.
62. Dang Z., Song Y. Chem. Phys. Lett., 2009, **480**, P. 90-95.
63. Rekhi A., Saxena S.K., Lazor P. J. Appl. Phys., 2001, **89**, P. 2968-2971.
64. Liu H., Jin C., Zhao Y. Physica, 2002, **B315**, P. 210-214.
65. Thomson W. Phil. Mag., 1871, **42**, P. 448-452.
66. Pawlow P. Z. Phys. Chem., 1909, **65**, P. 1-35.
67. Бацанов С.С., Золотова Е.С. Докл. АН СССР, 1968, **180**, С. 93-94.
68. Бацанов С.С. Журн. физ. хим., 2009, **83**, С. 2024-2029.
69. Guisbiers G., Buchaillot L. J. Phys. Chem., 2009, **C113**, P. 3566-3568.
70. Zhu Y.F., Lian J.S., Jiang Q. J. Phys. Chem., 2009, **C113**, P. 16896-16900.
71. Suna J., Simona S.L. Thermochim. Acta., 2007, **463**, P. 32-40.
72. Martin T.P., Näher U., Schaber H., Zimmermann U. J. Chem. Phys., 1994, **100**, P. 2322-2324.
73. Koga K., Ikeshoji T., Sugawara K. Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, P. 115507.
74. Zhang M., Efremov M.Yu., Schiettekatte, F., et al. Phys. Rev., 2000, **B62**, P. 10548-10557.
75. Jiang H., Moon K.-s., Dong H. Chem. Phys. Lett., 2006, **429**, P.492-496.
76. Peters K.F., Chung Y.-W., Cohen J.B. Appl. Phys. Lett., 1997, **71**, P. 2391-2393.
77. Goldstein A.N., Echer C.M., Alivisatos A.P. Science, 1992, **256**, P. 1425-1427.
78. Jackson C.L., McKenna G.B. J. Chem. Phys., 1990, **93**, P. 9002-9011.
79. Jiang Q., Shi H.X., Zhao M. J. Chem. Phys., 1999, **111**, P. 2176-2180.
80. Lonfat M., Marsen B., Sattler K. Chem. Phys. Lett., 1999, **313**, P. 539-543.
81. Banerjee, R., Jayakrishnan, R., Ayub, P. J. Phys. Cond. Matt., 2000, **12**, P. 10647-10654.
82. Sarangi S.N., Sahu S.N. Physica, 2004, **E23**, P. 159-167.
83. Wang, Y., Suna, A., Mahler, W., Kasowski, R. J.Chem.Phys., 1987, **87**, P. 7315-7322.
84. Salem, A.M., and Selim, M.S. J.Phys., 2001, **D34**, P. 12-17.
85. Tyagi P., and Vedeshwar A.G. Physica, 2001, **B304**, P. 166-174.
86. He Y., Liu J.F., Chen W., et al. Phys.Rev., 2005, **B72**, P. 212102.
87. Ma D.D.D., Leo C.S., Au F.C.K., et al. Science, 2003, **299**, P.1874-1877.
88. Zaknoon B., Bahir G., Saguy C., et al. Nano Lett. 2008, **8**, P. 1689-1694.
89. Franzman M.A., Schlenker C.W., Thomson M.E., Brutchey R.L. J. Am. Chem.Soc. 2010, **132**, P. 4060-4061.
90. Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. Appl.Phys.Lett., 2010, **96**, P.171903.
91. Hirai H., Terauchi V., Tanaka M., Kondo K. Phys. Rev., 1999, **B 60**, P. 6357-6361.
92. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А. Я., et al. Физ. тверд. тела, 2001, **43**, С. 140-145.
93. Landt L., Kluender K., Dahl J.E., et al. Phys. Rev. Lett., 2009, **103**, P. 047402.
94. Moss T. S., Proc. Phys. Soc., 1950, **B63**, P.167-177.
95. Wang L.-W., Zunger A., Phys.Rev.Lett., 1994, **73**, P. 1039-1042.
96. Tsu R., Babić D., IoriattiL. J. Appl. Phys., 1997, **82**, P.1327-1329.
97. Sun C.Q., Sun X.W., Tay B.K., et al. J.Phys.D., 2001, **34**, P. 2359-2362.
98. Delerue C., Lannoo M., Allan G., Phys.Rev., 2003, **B68**, P. 115411.
99. Delerue C., Allan G. Appl.Phys.Lett., 2006, **88**, P. 173117.
100. Pham T.A., Li T., Shankar S., et al. Appl.Phys.Lett., 2010, **96**, P. 062902.
101. Kageshima H., Fujiwara A. Appl.Phys.Lett., 2010, **96**, P. 193102.

102. Luan W., Gao L., Kawaoka H., et al. *Ceram.Int.*, 2004, **30**, P. 405-410.
103. He S., Liu Y., Tao B., et al. *Thin Solid Films.*, 2005, **478**, P. 261-264.
104. Song S., Zhai J., Gao L., et al. *J.Appl.Phys.*, 2009, **106**, P. 024104.
105. Bouregba R., Sama N., Soyer C., Remiens D. *J.Appl.Phys.*, 2009, **106**, P. 044101.
106. Tang X.-G. *J.Appl.Phys.*, 2005, **97**, P. 034109.
107. Pan L.K., Sun C.Q., Chen T.P., et al. *Nanotechnol.*, 2004, **15**, P.1802-1806.
108. Xu Y.P., Wang W.Y., Zhang D.F., Chen X.L. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, P. 4401-4403.
109. George M., Nair S.S., Malini K.A., et al. *J. Phys.*, 2007, **D40**, P.1593-1602.
110. Abdulkhadar M., Thomas B. *Phys. Stat. Solidi*, 1995. **a150**, P. 755-762.
111. Zhou S.-M. *Phys. Stat. Sol.*, 2003. **a200**, P. 423-428.
112. Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M., et al. *Phys. Rev.*, 2004, **B70**, P. 024107.
113. Yashima M., Hoshina T., Ishimura D., et al. *J.Appl.Phys.*, 2005, **98**, P. 014313
114. Yoo H.G., Fauchet P.M. *Phys.Rev.*, 2008, **B77**, P. 115355
115. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. *Письма в ЖЭТФ*. 2008, **88**, С. 686-687.
116. Гаврилкин С.М., Поярков К.Б., Мацеевич Б.В., Бацанов С.С. *Неорган. матер.*, 2009, **45**, С. 1055-1056.
117. Поярков К.Б., Гаврилкин С.М., Бацанов С.С. *Журн. физ. хим.*, 2009, **83**, С. 2185–2186.
118. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. *Докл. Акад. Наук*, 2009, **428**, С. 322-324.
119. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**, P. 074106.
120. Smith A.E., Calvarese T.G., Sleight A.W., Subramanian M.A. *J. Solid. State Chem.*, 2009, **182**, P. 409-411.
121. Subramanian M.A., Li D., Duan N., et al. *J.Solid.State Chem.*, 2000, **151**, P. 323-325.
122. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., et.al. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, P. 122903.
123. Biškup N., de Andrés A., Martinez J.L., Perca C. *Phys.Rev.*, 2005, **B72**, P. 024115.
124. Meher K.R.S.P., Varma K.B.R. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, P. 034113.
125. Valdez-Nava Z., Guillemet-Fritsch S., Tenailleau Ch., et al. *J. Electroceram*, 2009, **22**, P.238-244.
126. Yang W.L., Fabbri J.D., Willey T.M., et al. *Science*, 2007, **316**. – P. 1460-1462.

ИТОГИ
конкурса научных работ ИСМАН–2010

по результатам голосования Ученого совета Института

I премия присуждена работе

Загадка структуры карбида бора $[B_{12-x}C_x][B_{3-y}C_y] \sim B_4C$.

В.И. Пономарев,
В.И. Вершинников,
И.Д. Ковалев, С.В.
Коновалихин.

II премия присуждена работам:

1. СВС-катализаторы на Со основе для процесса Фишера-Тропша.

В.Н. Санин, В.Н.
Борщ, Д.Е. Андреев,
Д.М. Икорников,
В.И. Юхвид, С.Я
Жук, Н.В. Сачкова,
Д.Ю. Ковалев, А.Л.
Лapidус, О.Л.
Елисеев, Р.В.
Казанцев.

2. Воспламенение угольных порошков в присутствии природного газа, кислорода и химически активных добавок.

Б.С. Сеплярский,
Н.М. Рубцов,
Г.И.Цветков, В.И.
Черныш.

III премия присуждена работам:

1. Ячеистые режимы фильтрационного горения пористого слоя.

К.Г. Шкадинский,
С.В. Костин, П.М.
Кришеник, Н.И.
Озерковская, А.Н.
Фирсов.

2. Прямое каталитическое окисление насыщенных органических соединений.

Е.Г. Чепайкин, А.П.
Безрученко, Г.Н.
Менчикова, Н.И.
Моисеева, А.Е.
Гехман, И.И.
Моисеев.

3. Структурная неустойчивость плоского фронта реакции при встречном фильтрационном горении.

А.П. Алдушин, Б.Ш.
Браверман.

4. Анализ экспериментальных зависимостей концентрационных пределов распространения пламени в богатых водородо – воздушных смесях с помощью приближенно-аналитического метода.

Б.С. Сеплярский,
Н.М. Рубцов.

ЗАГАДКА СТРУКТУРЫ КАРБИДА БОРА

*Пономарев В.И., Коновалихин С.В., Вершинников В.И., Ковалев И.Д.
Первая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010*

Обзор

Методом СВС получен карбид бора при содержании углерода в шихте 5-30 ат.% для понимания причин разброса параметров ячейки при одинаковом составе карбида бора. Разброс параметров связывается с процессом упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора при различных условиях синтеза.

Введение

Карбид бора, благодаря широкому спектру полезных свойств, привлекает внимание исследователей уже более века. Особое место занимают прочностные свойства, в основе которых лежит трехмерная каркасная структура, определенная Ждановым в 1941 году [1], уточненная Кларком в 1943 [2] и более поздними исследователями [3-25]. Такое внимание к структуре с обычно приводимой формулой B_4C обусловлено тем, что установленный факт принадлежности этого структурного типа к фазам переменного состава допускает довольно широкую интерпретацию в распределении трудно различимых дифракционными методами углерода и бора (соседей по таблице Менделеева). В отличие от первоначальной записи формулы $3B_4C = B_{12}C_3$ с 12 атомами в икосаэдре и 3 атомами углерода в линейной группе в настоящее время структурная формула может быть записана в форме $[B_{12-x}C_x][B_{3-y}C_y]$, где $x \leq 3$, $y \leq 2$ при определенной корреляции между x и y . В этой записи предполагается состав икосаэдра от B_{12} до B_9C_3 , а состав линейной группы от $C-B-C$ до $B-B-B$ (исключается появление цепи $C-C-C$ для всей структуры).

Наше внимание привлекло необъяснимые различия в параметрах элементарной ячейки (a , c , V) для одинакового состава (рис. 1) при очень близких рентгенограммах в интервале от 5 до 20 ат.% (рис. 2).

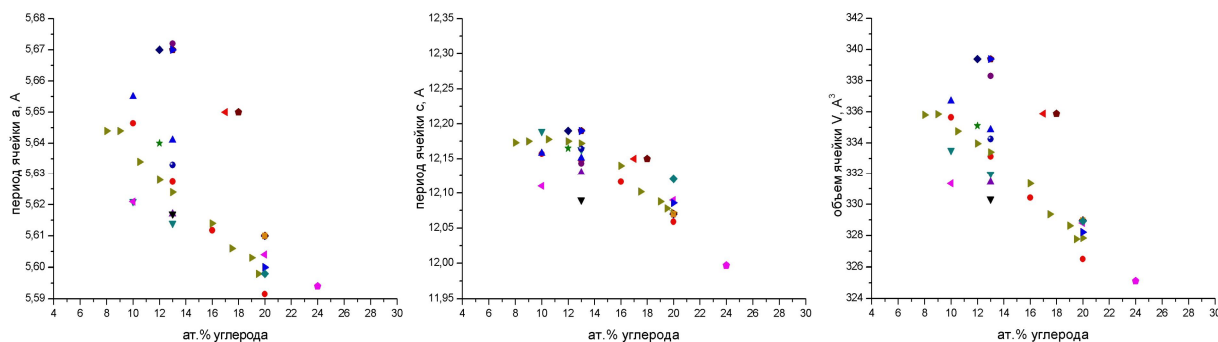


Рисунок 1. Зависимость параметров и объема ячейки от концентрации углерода по литературным данным.

С целью понимания ситуации с разбросом параметров нами проведен синтез карбида бора в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в широком интервале состава (5-30 ат.% в шихте) и температур (1650-2500°C). Выбор метода СВС обусловлен скоротечностью процесса и относительно постоянными условиями во всем объеме реагирующей смеси.

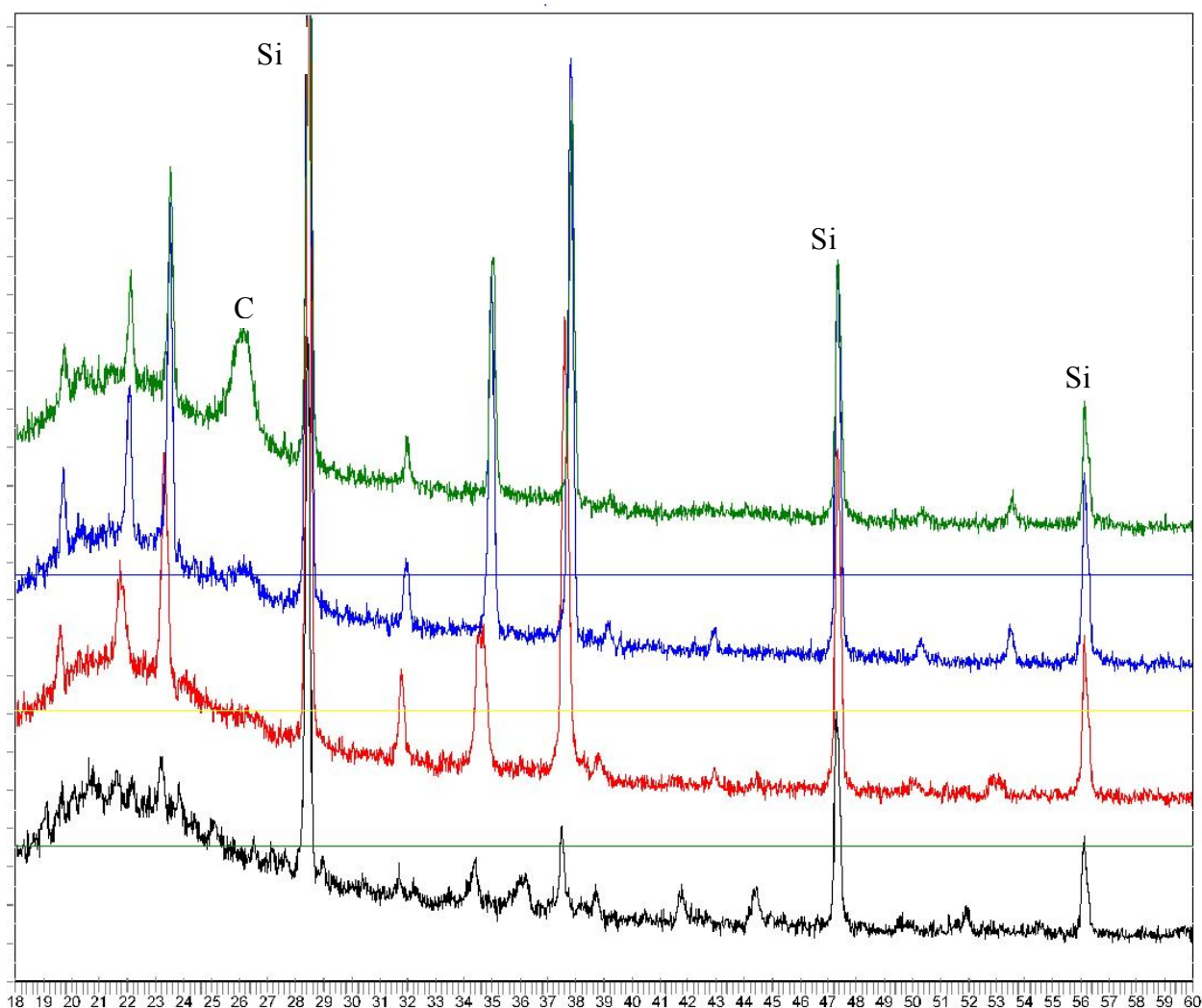


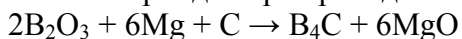
Рисунок 2. Рентгенограммы карбида бора с различным содержанием углерода (5, 10, 13, 20% снизу вверх). Широкое гало на 22° появилось от кюветы из плавленного кварца

Экспериментальная часть

Синтез

В экспериментах использовались порошки со следующими характеристиками: магний с содержанием основного вещества более 99% марки МПФ-2, с размером частиц меньше 250 мкм, борный ангидрид B_2O_3 - содержание основного вещества 98,5% размер частиц меньше 250 мкм; сажа марки П804-Т.

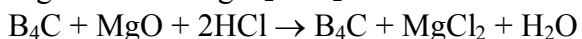
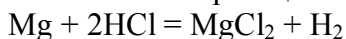
Синтез карбида бора проводился по реакции:



Причем соотношение B_2O_3 : Mg было постоянным и равным 49,1% B_2O_3 : 50,9%Mg . Содержание углерода в шихте менялось в пределах от 0,875 до 6,5% (по массе), что соответствует интервалу 5-30% (атомных) на конечный продукт.

Смешение шихты проводилось в стальных барабанах на валковой мельнице. В экспериментах использовались образцы с насыпной плотностью, которые помещались на графитовую лодочку. Масса образцов была от 200 до 400гр. Образцы поджигались с торца вольфрамовой спиралью и сгорали в среде инертного газа аргона при начальном давлении 3МПа. Горение проводилось в реакторе СВС-12, который имеет 4 термопары на расстоянии 95 мм друг от друга. Скорость и температура горения определялись с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20 толщиной 200мкм. Термоспай находился в центре образца. Сгоревшие образцы размалывались в щековой дробилке, в

мельницах барабанного типа и подвергались химическому обогащению в разбавленной соляной кислоте по реакции:



Затем порошок карбида бора отмывался на фильтре дистиллированной водой, сушился при температуре 100°C и производился отбор проб для рентгенофазового анализа из мелкокристаллического порошка с размером частиц до 10 мкм.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился для 15 синтезов карбида бора различного состава, причем из каждого синтеза было приготовлено и снято три образца. Исследование проводилось на порошковом дифрактометре АДП на CuK_α -излучении с β -фильтром.

Точность определения углов составляла 0,005°. Рентгеноструктурное исследование порошков проводилось с использованием метода внутреннего эталона. Для этого в образцы добавлялся кремний с массовой концентрацией в 10%. Для расчетов было принято: a (Si) = 5,431 Å (PDF №27-1402), угловые положения отражений кремния 2θ (111) = 28,46°, 2θ (200) = 47,34°, 2θ (311) = 56,12°. Данные трех съемок каждого синтеза усреднялись. Периоды элементарной ячейки карбида бора рассчитывались по угловым положениям пяти отражений: 003, 102, 110, 104 и 201.

Контроль состава полученных образцов осуществлялся химическим анализом, который показал соответствие состава полученных образцов с исходной шихтой.

Типичный вид экспериментальных рентгенограмм карбида бора показан на рисунке 2. Видно, что при общем подобии рентгенограмм, отражающем принадлежность к одному структурному типу, наблюдаемые систематические различия связаны с содержанием углерода. На рентгенограмме, соответствующей 5 % углерода, видны пики примесных фаз – чистого бора, оксида магния и полиборидов магния; при 20% углерода наблюдается появление широкого пика на $2\theta = 26,4^\circ$, который заметно увеличивается в интервале концентраций углерода в шихте от 20 до 29%. Его появление связано с избыточным количеством углерода; другой особенностью является заметное изменение полуширины пика (104) на 35° .

Результаты и их обсуждение

Основные результаты РФА полученных образцов карбида бора приведены на рисунке 3. Графики показывают, что у карбида бора зависимости параметров и объема ячейки от концентрации углерода имеют нелинейный характер, и с увеличением концентрации углерода все параметры уменьшаются. Изменение периодов a и c элементарной ячейки происходит по-разному: период a уменьшается на 0,045 Å (около 1%), тогда как период c на 0,243 Å (около 2%). Полуширина линий с изменением концентрации углерода меняется, достигая максимума примерно при 13%. Что касается изменения интенсивностей основных пиков ($2\theta = 16-60^\circ$), то их различия незначительны, и лишь в области дальних отражений ($2\theta = 60-80^\circ$) хорошо просматривается процесс изменения спектра от концентрации углерода по изменению интенсивности слабых отражений 303, 125, 018.

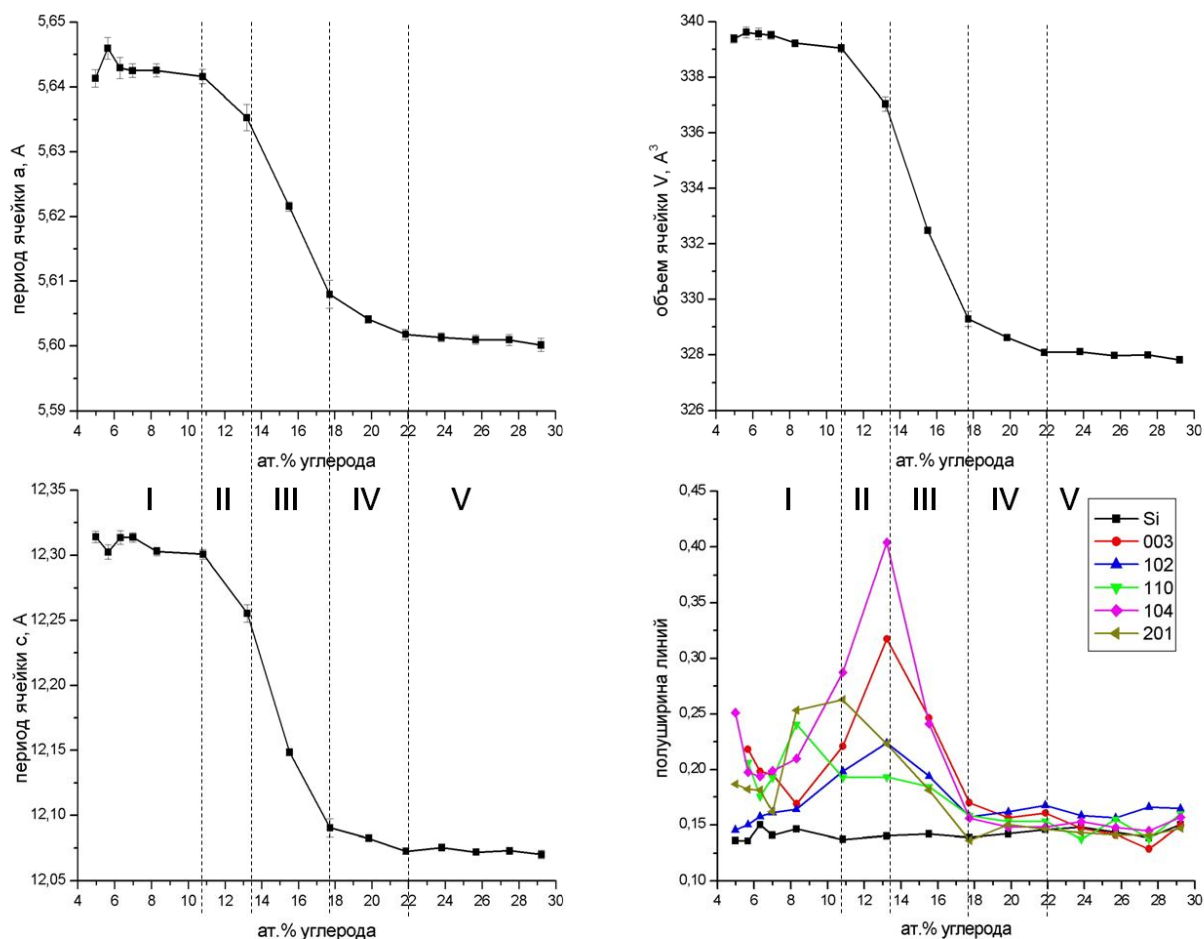


Рисунок 3. Зависимость периодов и объема элементарной ячейки, полуширины отражений карбида бора от концентрации углерода в шихте (полуширина линии кремния добавлена для сравнения).

Кристаллическая структура карбида бора показана на рисунке 4. Она состоит из 12-ти атомных икосаэдров и линейных цепей, состоящих из трех атомов. В икосаэдре существуют две различные позиции расположения атомов бора: 6 атомов по экваториальному поясу икосаэдра – В(1) и 6 атомов, формирующие трехатомные "полюса" на вершине и основании икосаэдра – В(2). Цепи С–В–С состоят из атомов центра цепи В(3) и атомов конца цепи С(4). Каждый икосаэдр связан шестью связями В(2)–В(2) с соседними икосаэдрами. Атомы В(1) икосаэдра связаны с линейными группами (рис. 6). Карбид бора является примером реализации плотнейшей упаковки, в которой икосаэдры образуют слои, связанные между собой линейными группами С–В–С.

Таким образом, наибольшее укорочение наблюдается вдоль оси *c*, то есть в направлении, перпендикулярном к слоям плотнейшей упаковки, что отражает особенности структуры карбида бора.

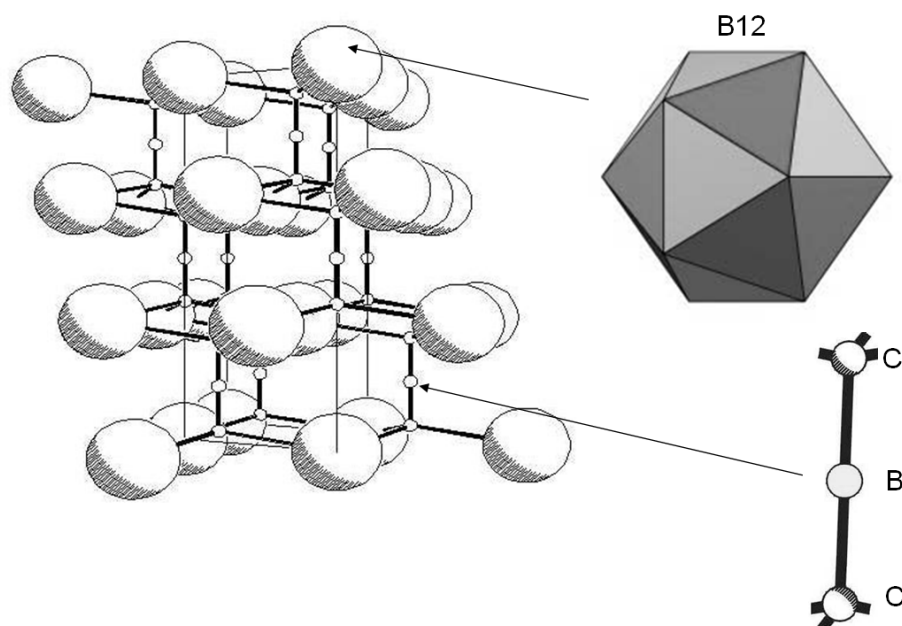


Рисунок 4. Кристаллическая структура карбида бора.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют выделить 5 интервалов (рис. 3), в которых параметры ячейки изменяются одинаковым образом.

Первый интервал ($5,0 \leq \sigma \leq 10,8$). В этом интервале изменение параметра слабое и начинается с 7%.

Второй интервал ($10,8 \leq \sigma \leq 13,2$). В этом интервале весь углерод из шихты входит в структуру карбида бора. Величине $\sigma = 13,2\%$ соответствует состав $B_{13}C_2$, то есть можно предположить, что в этой точке образуются только фаза $(B_{12})(BC_2)$. Но полуширина отражений (рис. 3) в этом интервале продолжает увеличиваться, что говорит об увеличении разупорядочения или возможное присутствии двух фаз.

Третий интервал ($13,2 \leq \sigma \leq 17,7$). В этом интервале возможно присутствие в образцах структур состава $(B_{12})(C_2B)$ и $(B_{11}C)(C_2B)$. Увеличение скорости уменьшения периодов ячейки говорит об исчезновении следов фазы $B_{13}C_2$ и появлении более плотной, с меньшим объемом икосаэдра структуры фазы $B_{12}C_3$.

Четвертый интервал ($17,7 \leq \sigma \leq 22,0$). Скорость уменьшения параметров падает, появляется и растет количество непрореагировавшего углерода. Происходит переход к структуре состава B_4C . Об этом, в первую очередь, говорит одинаковые значения полуширины всех отражений карбида бора.

Пятый интервал ($22,0 \leq \sigma \leq 30$). В этом интервале, как и в первом, наблюдается слабое изменение параметров, что свидетельствует о продолжении процесса внедрения углерода в структуру карбида бора.

На рисунке 5 показано совмещение экспериментально полученной кривой зависимости объема от концентрации углерода с литературными данными (линиями соединены данные одних и тех же авторов). Видно, что при общем подобии картины имеются существенные различия. Наша кривая, полученная в условиях СВС, отражает благоприятные (однородные) условия фазообразования. На рисунке 6 изображен фрагмент кристаллической структуры карбида бора, на котором обозначены возможные позиции для замещения атомами углерода атомов бора (при условии отсутствия контактов C–C).

Значительный разброс параметров элементарной ячейки карбида бора, который наблюдается в литературных данных можно объяснить тем, что при образовании карбида бора атомы углерода внедряются в различные позиции как в линейной группе, так и в икосаэдре. То есть, при определенном составе возможно различное упорядочение атомов

углерода в структуре при замещении атомов бора на атомы углерода в позициях В(1), В(2), С(1) (рис. 6). Именно это может приводить к значительному изменению в параметрах ячейки, максимум которого наблюдается при составе с 13,2% углерода (рис. 1, рис. 5).

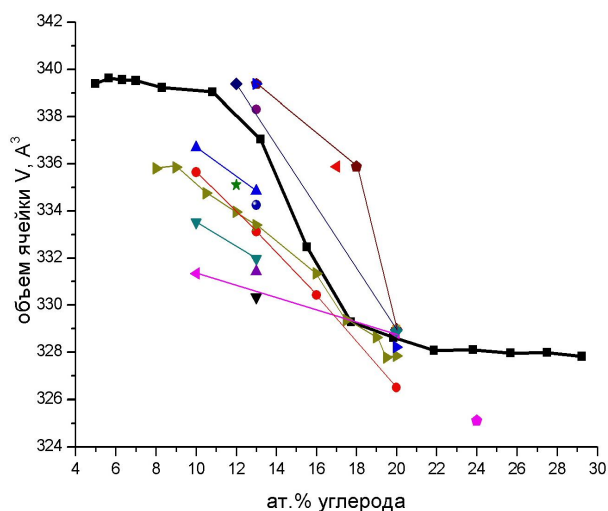


Рисунок 5. Совмещение экспериментальной кривой с литературными данными по объему ячейки.

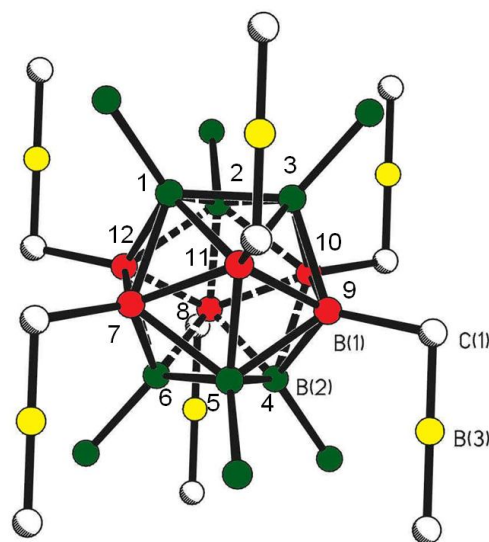


Рисунок 6. Фрагмент кристаллической структуры карбида бора.

Заключение

Методом СВС получены порошки карбида бора в широком диапазоне содержания углерода в шихте 5-30 %, температура синтеза ~2000°C.

Образование карбида бора в процессе СВС начинается при более низких концентрациях углерода (5 %) против известных литературных данных (8 %).

Впервые установлен полный диапазон изменений параметров ячейки карбида бора при варьировании концентрации углерода в шихте от 5 до 22 %, в котором установлено дополнительное деление на интервалы.

Экспериментально установленная нелинейность изменения параметров ячейки позволяет предложить схему упорядочения углерода в карбиде бора, обусловленную сменой многовариантного механизма замещения бора в линейных группах С–В–С и в икосаэдрах B_{12} , что является возможной причиной рассогласования данных по параметрам ячейки.

В интервале от 20 до 30 % углерода в шихте период a практически не изменяется, период c сохраняет тенденцию к уменьшению, что указывает на продолжающееся увеличение концентрации углерода в икосаэдре, то есть насыщение структуры углеродом не достигнуто.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г. // Докл. АН СССР, 1941, Т.32, №6, С.432.
2. Clark H.K., Hoard J.L. // J. Amer. Chem. Soc, 1943, V.65, P.2115-2116.
3. Кислый П.С., Кузнецова М.А., Бондарук Н.И., Грабчук Б.Л., Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988, С.11-37.
4. Matkovich V.I., Economy J., Crystal Chemistry of Higher Borides. Boron and refractory borides. ed. By V.I.Matkovich, Springer-Verlag, 1977, P.96-106.
5. Belokoneva E.L., Mori T. // Cryst. Res. Technol. 2009, V.44, P.19
6. Chen S., Wang D.Z., Yuang J.Y., Ren Z.F. // J.Appl.Phys., 2004, V.A79, P.1757.

7. Xiao Qiang An, Hua Zhang Zhai, Chuan Bao Cao, He Sun Zhu, Key Engineering Materials // 2007, V.336-338, P.2166.
8. Cyang D., Gersten B.I., Szewczyk s.T., ren Z.F. // J.Appl.Phys., 2007, V.A86, P.83.
9. Khara A.K. // Bull. Mater. Sci., 2007, V.30, P.93.
10. Izuoka A., Tachikawa I., Signawara T., Suzuki Y., Kohno M. Saito Y., Shinohara H. //Chem. Comm., 1992, P.1472.
11. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журнал Неорганич. Химии, 2009, Т.54, С.1
12. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журнал Физической Химии, 2010, Т.84, С.1586.
13. Kwei G.H., Morozin B. // J. Phys. Chem, 1996, V.100, №.6, P.8031.
14. Tallant D.P., Aselage T.L., Campbell A.N., Emin D. // Phys.Rev. B, 1989, V.40, P.5649.
15. Werheit H., Leite – Jasper F., Tanara T. et all // J.Solid State Comm. 2004, V.177, P.575.
16. Conde J., Silvestre A.J., Oliveira J.C. // Surf. Coatin Techn. 2000, V.125, P.141.
17. Schwartz K., Ripplinger H., Blaha P.// Z. Naturforsch. A., 1996. №. 3, S.527.
18. Shirai K., Emura S. // Solid St. Comm., 1997, V.133, P.93.
19. Yakel H.L.// Acta Crystallogr., 1975, V.31B, P.1797.
20. Kirfel A., Gupta A., Will G. // Acta Crystallogr., 1979, V.35B, P.1052.
21. Gosset D., Colin M. // J. Nucl. Matter. 1991, V.183, P.161.
22. Cho N., Processing in boron carbide, Georgia Institute of Technology, 2006.
23. Mauri F., Vast N., Pickard Ch.J. // Phys. Rev. Lett., 2001. V.87. P.1247.
24. Lazzari R., Vast N., Besson J.M., et al // Phys. Rev. Lett., 1999, V. 83, P.3230.
25. Balakrishnarajan M.M., Pancharatna H.D., Hoffmann R. // New J. Chem., 2007, V.31, P.473.

СВС-КАТАЛИЗАТОРЫ НА С₀ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША

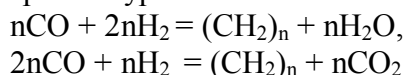
***В.Н. Санин, В.Н. Борщ, Д.Е. Андреев, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид,
С.Я. Жук, Н.В. Сачкова, Д.Ю. Ковалев,
А.Л. Ланидус, О.Л. Елисейев, Р.В. Казанцев***

Вторая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Введение

В настоящее время нефть является единственным глобальным сырьем для производства моторных топлив и важнейшим - для химического синтеза. Однако постепенно ситуация изменяется. Дефицит мировых запасов нефти вынуждает обратиться к другим источникам углеводородного сырья, наиболее значительными из которых являются уголь и природный газ.

Первой стадией превращения природного газа и угля в химические продукты и жидкие топлива является их конверсия в синтез-газ - смесь СО и Н₂. Далее среди основных направлений переработки синтез-газа следует выделить процесс Фишера-Тропша (ФТ) [1-3]. Он позволяет диверсифицировать сырьевую базу нефтехимии путем переработки угля, газа, сланцев и другого углеродсодержащего сырья в синтез-газ с последующим его превращением в высшие углеводороды. Процесс ФТ представляет собой сложную совокупность последовательных и параллельных превращений, протекающих на поверхности гетерогенного катализатора [4-7]. Основными являются реакции гидрополимеризации СО с образованием парафинов и олефинов. В общем виде синтез Фишера-Тропша в зависимости от состава синтез-газа можно записать суммарными уравнениями:



Возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения кроме ацетилена и его производных, однако принципиальное значение этого процесса состоит, преимущественно, в его роли в производстве жидких и твердых углеводородов C₅₊. Полученные продукты служат компонентами моторных топлив (бензина и дизельного топлива), а также предназначены для дальнейшей переработки углеводородов в процессах нефтехимии, в частности в линейные спирты и α - олефины. Природа применяемого катализатора, температура, соотношение CO и H₂ существенно сказываются на распределении продуктов.

Катализаторами процесса ФТ являются металлы VIII группы. Наибольшую каталитическую активность проявляют Ru, Fe, Co и Ni. Рутений активен уже при 100°C, в его присутствии при повышенном давлении образуются парафины очень высокой молекулярной массы, однако этот металл слишком дорог, и не рассматривается в качестве промышленного катализатора.

Никелевые катализаторы при атмосферном давлении обеспечивают в основном прямое гидрирование CO в метан. При повышенном давлении легко образуется летучий карбонил никеля Ni(CO)₄ и катализатор вымывается из реактора [3,8]. Кобальтовые катализаторы были первыми катализаторами, использованными в промышленности. Типичными для их работы являются давление 1-50 атм и температура 180-250°C. В этих условиях образуются, главным образом, линейные парафины. Но Co обладает также значительной гидрирующей активностью, поэтому часть CO неизбежно превращается в метан [9]. Железные катализаторы по сравнению с кобальтовыми гораздо более дешевы, работают в более широком интервале температур (200-360 °C), и позволяют получать более широкий спектр продуктов, однако в силу низкой гидрирующей активности поверхность железных контактов быстро зауглероживается, и срок их службы составляет несколько недель [10].

Общим недостатком современных катализаторов для процесса ФТ является сложность и энергоемкость процесса приготовления. Наиболее часто метод их получения включает пропитку растворимыми солями металлов носителя на основе керамических материалов (γ - оксида алюминия, алюмосиликатов, силиката магния, диоксида кремния, оксида цинка, глины, цеолитов и их комбинаций) с последующим разложением солей до оксидов и их восстановлением до металлов в токе водорода при повышенной температуре.

Разработка оригинальных катализаторов синтеза ФТ, поиск путей эффективного управления селективностью процесса и разработка новых методов приготовления катализаторов являются актуальными задачами для дальнейшего развития эффективных методов синтеза углеводородного сырья, имеющих высокую практическую ценность.

В настоящей работе исследованы новые полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе кобальта с промотирующими добавками, не содержащие благородных металлов и проявляющие высокую активность в процессе Фишера-Тропша (ФТ).

Экспериментальная часть

Общая схема исследований включает следующие основные этапы:

- Синтез литых интерметаллидных сплавов (прекурсоров) на основе Co методом СВС-металлургии. Исследование влияния условий синтеза (соотношения исходных компонентов, воздействие перегрузки, введение функциональных добавок и т. д.) на режимы горения (синтеза), формирование фазового состава и структуры интерметаллидов;

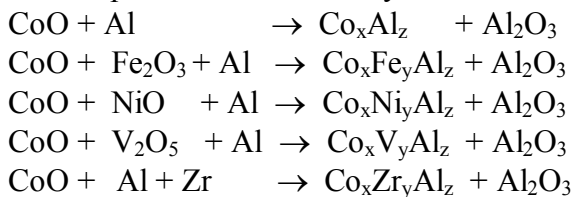
- Приготовление катализаторов путем дробления полученного интерметаллидного сплава и последующего щелочного травления с целью удаления алюминия и получения высокопористой металлической фазы.

- Исследование каталитической активности полученных катализаторов в процессе ФТ на лабораторной установке.

Синтез литых интерметаллидных сплавов

Для синтеза полиметаллических материалов был использован метод СВС-металлургии [11], объединяющий в себе два материалообразующих процесса: СВС [12] и металлотермию [13]. Суть процесса заключается в протекании высокоэкзотермических реакций в волне горения между порошковыми компонентами из оксидов металлов и металла-восстановителя. Высокая температура процесса (выше температуры плавления продуктов реакции, до 3000°C) приводит к формированию расплава продуктов синтеза, состоящего из двух фаз – многокомпонентного интерметаллида и оксида алюминия. Вследствие их взаимной нерастворимости и разницы в плотностях происходит фазоразделение и кристаллизация. Образующийся слиток представляет собой двухслойный продукт, в котором нижний слой формирует металлическая фаза, а верхний – оксидная фаза (Al₂O₃).

Ниже представлены исследуемые СВС системы термитного типа.



В экспериментах варьировали содержание оксидов и Al. Сжигание исходных составов производили в условиях воздействия центробежных сил (перегрузки). Общий вид и схема используемой центробежной СВС-установки описана в работе [14]. Оптимальные условия для полного фазоразделения и формирования металлического слитка определяли в экспериментах, проводимых при различных (от 50 до 500g) значениях перегрузки (центробежное ускорение).

Приготовление катализаторов

Интерметаллидный слиток подвергали размолу и классификации на стандартном оборудовании. Выделенные фракции гранул с размером от 0,5 до 1,5 мм выщелачивали водным раствором гидроксида щелочного металла в активном режиме с кипячением в течение 1 часа, последующей выдержкой в течение суток, отмывкой катализатора до нейтральной реакции промывных вод и стабилизацией 10%-ным раствором пероксида водорода [14].

Исследование каталитической активности

Исследование каталитической активности полученных катализаторов в процессе ФТ проводили в стальном трубчатом реакторе под давлением 2,0 МПа, с неподвижным слоем катализатора. В реактор загружали 2 см³ (3.7-3.8 г) катализатора, разбавленного 8 см³ кварцевой крошки для предотвращения локальных перегревов. Катализатор предварительно активировали в токе водорода при 400°C. Условия испытаний: CO:H₂=1:2 + 5-7% Ar как внутренний стандарт, объемная скорость подачи синтез газа 3750 ч⁻¹, температуру повышали от 160 до 190-220°C с шагом 10° каждые 5 ч работы.

Конверсию CO, выход продуктов и селективность превращения определяли путем хроматографического анализа отходящего газа. Жидкие углеводороды синтеза (C₅₊) собирали и анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования процесса горения в исходных системах с различным соотношением порошковых компонентов показали, что составы способны гореть в режиме самораспространения (СВС) в широком интервале концентраций алюминия в исходных составах. С увеличением доли Al в исходном составе скорость горения составов снижается и при $\alpha > 0,5$ горение становится невозможным. Однако воздействие перегрузки свыше 200 g позволяет расширить интервал горения до $\alpha > 0,6$ и получать слитки с высоким содержанием Al.

В данной работе наибольший интерес представляли составы с высоким содержанием алюминия, поскольку интенсивное выщелачивание и образование разветвленной поверхности возможно именно на таких составах, с содержанием Al более 50 масс %.

С увеличением содержания алюминия в исходной шихте и в получаемом сплаве удельный вес металлической фазы снижается. Кроме того, понижается температура экзотермической реакции. Это приводит к замедлению процесса фазоразделения, который не успевает пройти полностью.

Известно, что воздействие перегрузки, создаваемой в центробежных СВС-установках, приводит к увеличению полноты фазоразделения [15] и выравниванию (гомогенизации) по объему состава многокомпонентного металлического сплава [16]. Для всех исследуемых составов при значениях перегрузки свыше 200g продукты синтеза представляли собой слиток, который состоит из двух слоев: нижний - интерметаллидный сплав на основе алюминидов Co, Ni, Fe, V и Zr и верхний - литой оксидный материал на основе Al_2O_3 (корунд). При полном фазоразделении нижний металлический слой легко отделялся от верхнего после небольшого механического воздействия.

Рентгенофазовый анализ и микроструктурные исследования синтезированных интерметаллидных прекурсоров выявил наличие пяти основных фаз: $CoAl_3$, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , Co_4Al_{13} , Fe_4Al_{13} . Распределение фаз по объему слитка было достаточно равномерным и не имело локальных неоднородностей.

В процессе выщелачивания интерметаллидного сплава происходит удаление алюминия из состава высших интерметаллидов с понижением его содержания с 47 до 10-12 мас. % в целевом катализаторе. Низшие интерметаллиды при этом сохраняются и формируют достаточно прочный каркас, который поддерживает активную фазу.

Выщелачивание исходных интерметаллидов приводит к существенному изменению фазового состава. Размытые пики на рентгенограммах (рис. 1) с высоким уровнем шумов указывают на значительное содержание аморфных фаз в структуре образцов, состоящих преимущественно из Co, Ni, Fe и их оксидов.

Полученные гранулы катализатора имели удельную поверхность 11,2 – 25,5 м²/г.

Указанные в таблице 1 катализаторы использовались для получения углеводородов из синтез-газа.

Табл. 1. Состав и удельная поверхность полиметаллических материалов до и после выщелачивания.

№ Системы	Состав интерметаллидного прекурсора, % мас.	Состав гранул катализатора после выщелачивания, % мас.	Удельная поверхность гранул после выщелачивания, м ² /г
1	Co-42,1; Al- Остальное	Co-89,2; Al- Остальное	23,2
2	Co-21,1; Ni-19,8 Al- Остальное	Co-45,1; Ni-44,3 Al- Остальное	11,2
3	Co-21,1; Fe-20,1; Al- Остальное	Co-45,3; Fe-44,2; Al- Остальное	25,5
4	Co-39,6; V-5,0; Al- Остальное	Co-84,2; V-4,7; Al- Остальное	20,2
5	Co-39,0; Zr-5,0; Al- Остальное	Co-84,4; Zr-4,8; Al- Остальное	11,4

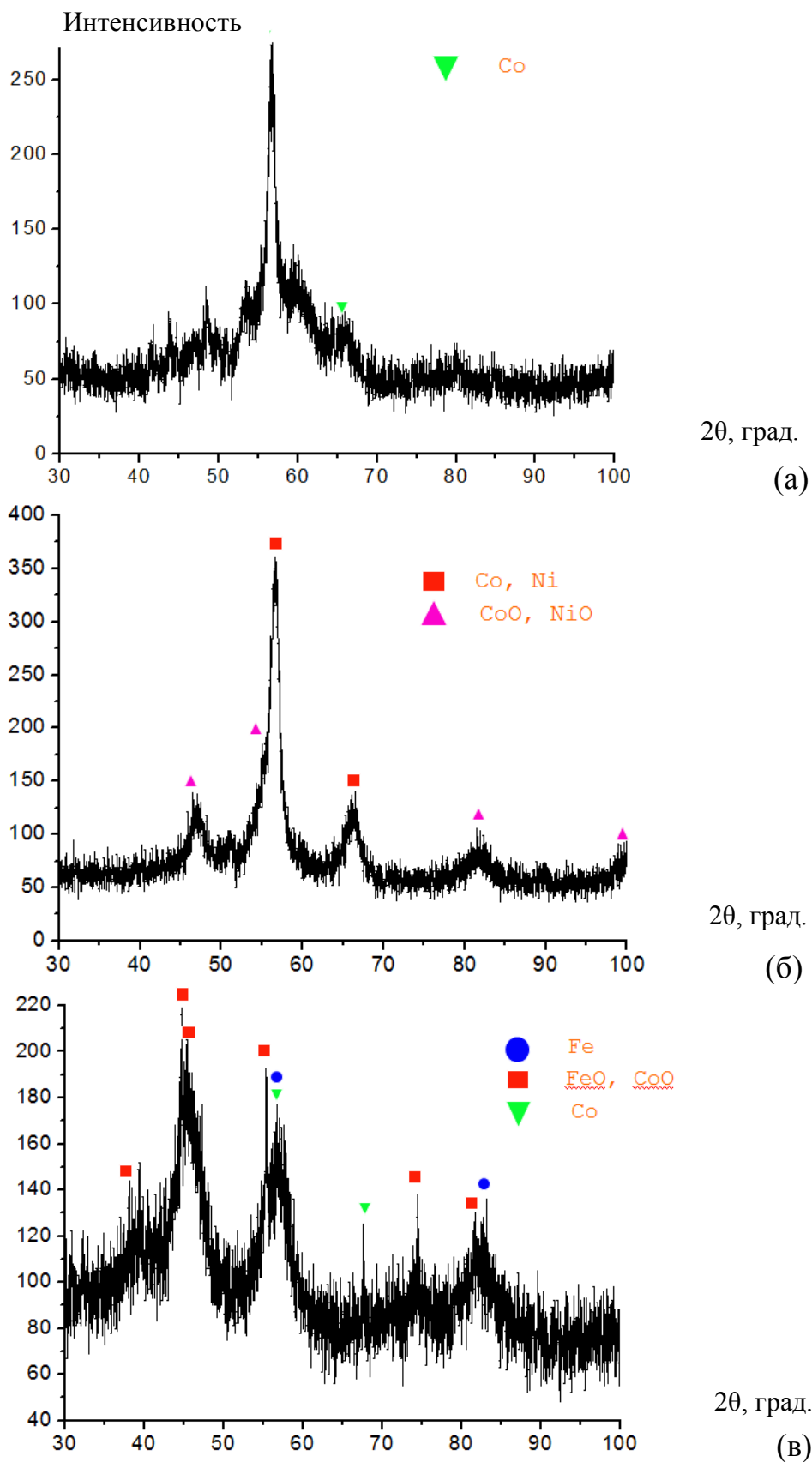


Рис. 1. Фазовый состав полиметаллических катализаторов после выщелачивания: (а) – кобальтовый катализатор, (б) – кобальт-никелевый катализатор (Co:Ni \approx 1:1), (в) – кобальт-железный катализатор (Co:Fe \approx 1:1).

На рис. 2 представлены данные сканирующей электронной микроскопии микроструктуры поверхности гранул кобальтового катализатора (состав Co 89,2 мас.% и

Al остальное) при различном увеличении, которые свидетельствуют о сильно эродированном характере рельефа частиц (а, б).

На снимках при большем увеличении видно, что на поверхности полученных катализаторов формируются нанобразования, представляющие собой сложные двухуровневые структуры. Основным элементом структуры (первый уровень) – это правильно оформленные шестиугольники с гладкой поверхностью (рис. 2 в, г), описанным диаметром около 1 мкм и толщиной 70-100 нм. Боковые поверхности шестиугольников имеют структуру второго уровня (рис.2 д, е), состоящую из упорядоченных (выстроенных в ряды) шестигранников размерами 10 – 15 нм. Подобного рода структуры впервые обнаружены на поверхности полиметаллических катализаторов. По всей видимости, они определяют высокую активность и селективность полученных катализаторов в процессе Фишера-Тропша.

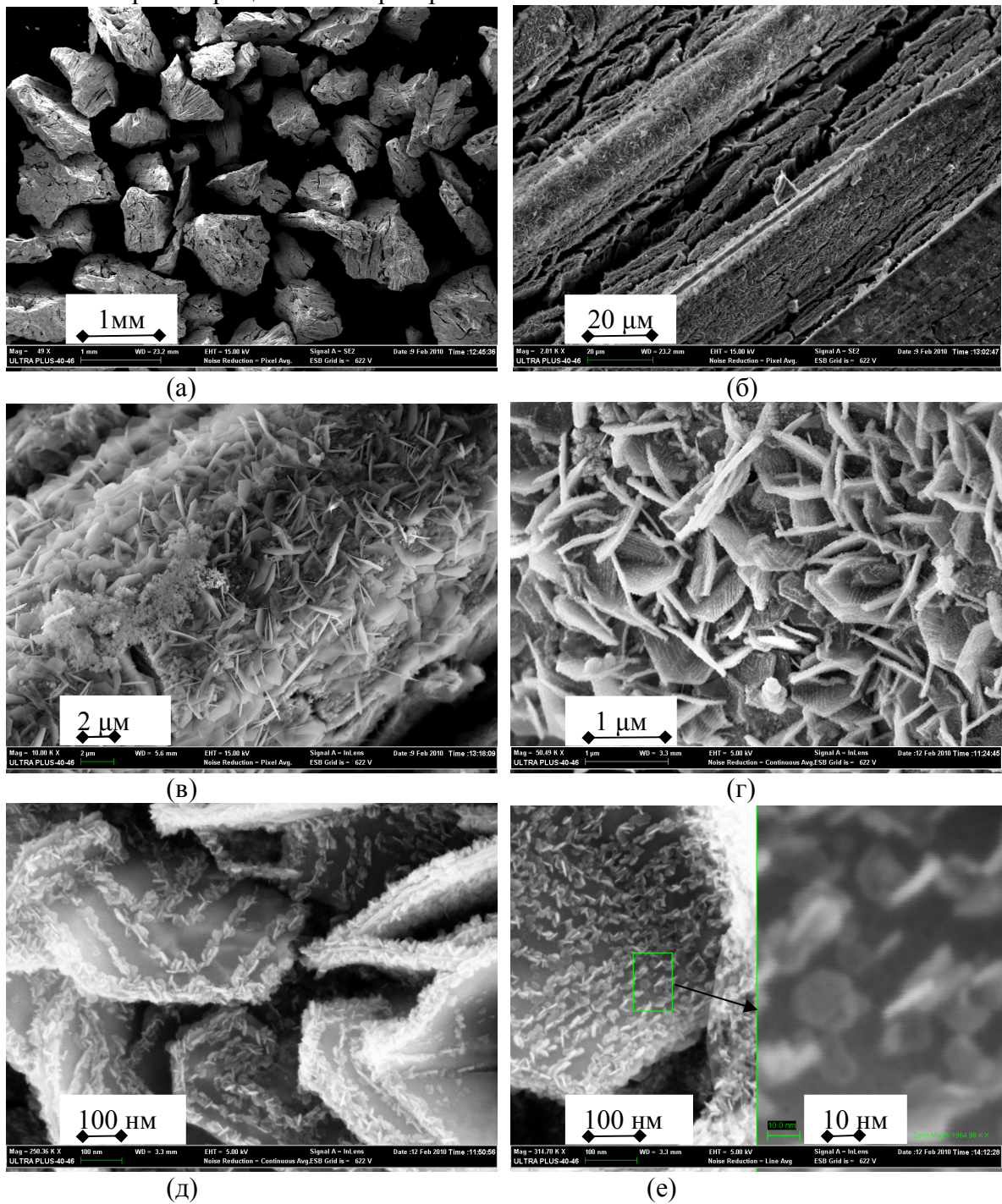
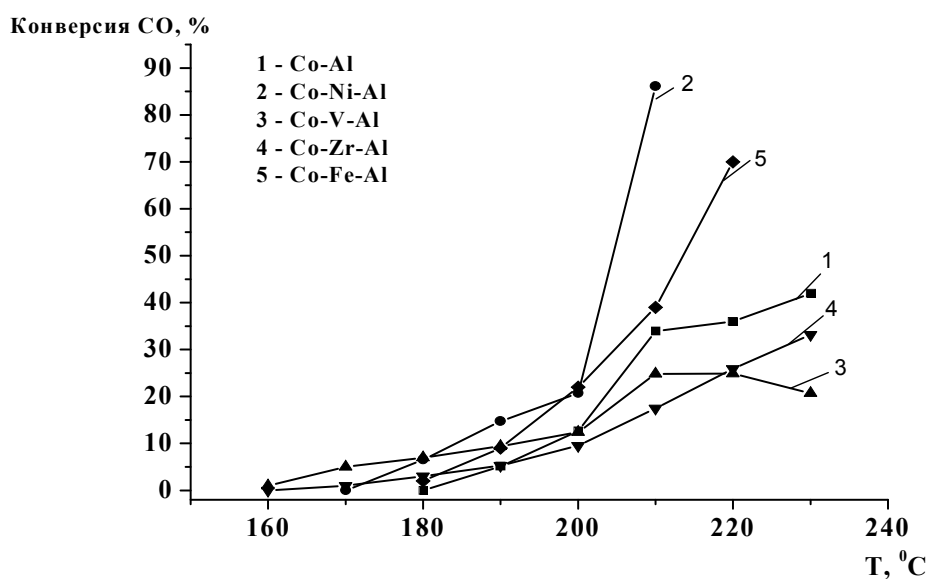
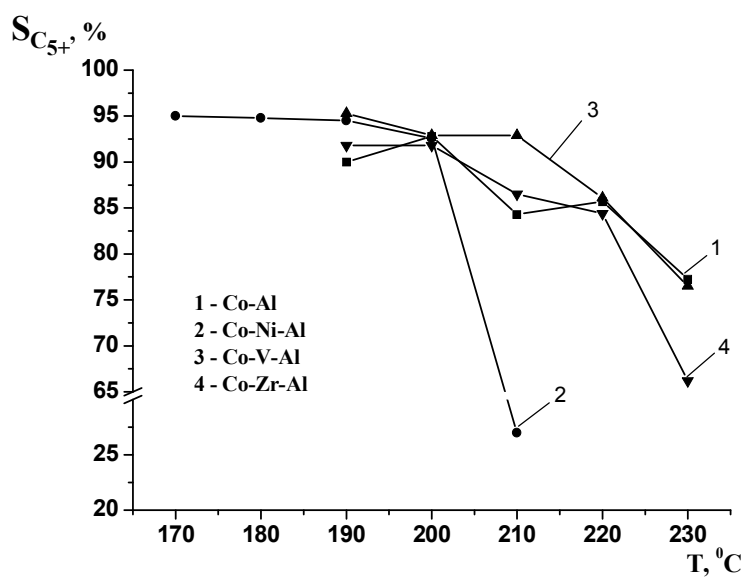


Рис.2 . Морфология поверхности кобальтового катализатора.

На рис. 3 представлены температурные зависимости степени превращения CO (а) и селективности по целевым углеводородам C₅₊ (б) для указанных катализаторов. Можно видеть, что селективность большинства катализаторов на уровне $\geq 80\%$ сохраняется при величине конверсии CO, достигающей 40%. Такие результаты получаются при достаточно низких температурах ($\leq 220^{\circ}\text{C}$), что указывает на высокую активность и селективность предлагаемых катализаторов. Синтезированные углеводороды состояли в основном из парафинов линейного строения (отношение содержания линейных к изопарафинам равно 6,7) и характеризовались величиной показателя роста цепи $\alpha = 0,92$, свидетельствующего о высоком содержании дизельной фракции и твердых парафинов в продуктах. Эти данные указывают на возможность эффективного использования полученных катализаторов для получения высших углеводородов.



(а)



(б)

Рис. 3. Зависимость степени превращения CO (а) и селективности по целевым углеводородам C₅₊ (б) от температуры.

Заключение

Методом центробежных СВС-технологий получены новые полиметаллические катализаторы с наноструктурированной поверхностью на основе кобальта с промотирующими добавками, не содержащие благородных металлов и проявляющие высокую активность в процессе Фишера-Тропша. Изучен фазовый состав, микроструктура и морфология поверхности синтезированных полиметаллических сплавов до и после выщелачивания алюминия.

Исследования микроструктуры гранул катализатора показали, что на их поверхности формируются нанообразования, представляющие собою сложные двухуровневые структуры, которые, по-видимому, определяют высокую активность и селективность полученных катализаторов в процессе ФТ.

Испытания катализаторов в процессе ФТ показали высокую степень конверсии СО при низких температурах, высокую селективность по выходу тяжелых углеводородов C₅₊ и вероятность роста цепи, достигающую значений $\alpha = 0,92$.

Эти свойства новых катализаторов делают их перспективными для получения топливных и масляных фракций углеводородов из синтез-газа с высоким выходом.

Исследованный метод получения каталитического материала не требует больших затрат электроэнергии, имеет высокую производительность, экологически чист, а полученный катализатор имеет высокий уровень каталитической активности при получении высших углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dry M.E., Horvath (Ed.) I.T. Encyclopedia of Catalysis. - V. 3. -Wiley, New York, 2003. - P. 347.
2. Rostrup-Nielsen J.R. Catal. Today. - 1994. - № 21. - P. 257.
3. Dry M.E. Catal. Today. - 1990. - № 6 (3). - P. 183.
4. Лapidус А.Л. Изв. АН СССР. Сер. химия. - 1991. - С. 2681.
5. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Успехи химии. - 1997. - С. 1032.
6. Rauthousky J., Zukal A., Lapidus A., Krylova A. Appl. Catal. - 1991. -№ 79. - P. 167.
7. Lapidus A., Krylova A., Rauthousky J., Zukal A., Janchalkova M. Appl. Catal. - 1992. - № 80. - 1.
8. Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G., Iglesia E. J. Catal. - 2002. - № 206. - P. 202.
9. Steynberg A.P., Espinoza R.L., Jager B., Vosloo A.C. Appl. Catal. A: General. - 1999. - № 186. - P. 41.
10. Jager B., Espinoza R. Catal. Today. - 1995. - № 23. - P. 17.
11. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах. // Изв. АН СССР "Металлы", 1980, № 6, с. 61-64.
12. Merzhanov A.G. SHS technology. // Adv. Mater., 1992, V.4, №.4, p.294-295.
13. Н.П.Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф.Игнатенко, С.И.Лаппо. Аллюминотермия. // М.: "Металлургия", 1978. 421 с.
14. Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические материалы, 2009, т.45, №7, с.1-8.
15. Yuxhvid V.I., Sanin V.N., and Merzhanov A.G. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes. Processing by Centrifugation // Ed. by L.L. Regel. Kluwer Academic, 2001, ISBN 0-306-46654-6, p.185.
16. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий". Докторская диссертация, ИСМАН, 2007.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГОЛЬНЫХ ПОРОШКОВ В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА, КИСЛОРОДА и ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И. Черныш
Вторая премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Показано, что при повышенных температурах (650 – 750 С) покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной газозвеси, т.к при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно, полициклический ароматический углеводород. Гибридная угольная газозвесь, состоящая из угольного порошка одного из трех типов и стехиометрической смеси природного газа и кислорода не воспламеняется в реакторе, стенки которого покрыты угольной пылью. Установлено, что воспламенение гибридной угольной газозвеси можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана).

Взрывы пыли опасны в обрабатывающих и горнодобывающих отраслях промышленности, когда происходит формирование взвесей горючих частиц в газе, содержащем окислитель. Экспериментальные исследования показали, что вероятность взрыва пыли увеличивается, если даже незначительное количество горючего компонента содержится в газовой фазе (далее называемой гибридной газозвесью ГВ) [1]. Согласно [2] минимальная энергия воспламенения угольной ГВ может уменьшиться в 20–30 раз при добавлении в газ 2-3 процентов метана. Отметим, что такие условия типичны для шахт, где оба горючих, угольная пыль и метан, могут появиться одновременно. Поэтому исследование особенностей воспламенения угольных ГВ, содержащих газообразные горючие и окислитель при комнатной и более высоких температурах, представляет непосредственный практический интерес.

Нами ранее было показано [3], что стехиометрическая смесь природного газа (ПГ) с кислородом самовоспламеняется в нагретом до 700 С реакторе, стенки которого покрыты угольным порошком, с гораздо большим периодом индукции, чем в кварцевом реакторе, стенки которого не покрыты угольным порошком. Это связано с выделением из угольного порошка летучих соединений, ингибирующих самовоспламенение и горение ПГ.

Данное исследование посвящено выявлению влияния различных факторов на воспламенение гибридной угольной ГВ, содержащей угольный порошок различных типов и смесь ПГ с кислородом. Другой целью являлось установление возможности управления воспламенением такой ГВ с помощью небольших количеств химически активных добавок.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили при общем давлении 73 Торр и температуре 685 С в нагреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Создание угольной ГВ в реакторе осуществляли следующим образом (Рис.1). Угольный порошок (0.2 г, размер частиц ~ 90 мкм) помещали в кварцевую лодочку, которую располагали вблизи входного отверстия реактора. Затем реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Далее угольный порошок вбрасывали в откачанный реактор потоком исследуемой газовой смеси из перепускного объема. Перепускной объем был калиброван и позволял одним поворотом крана (Рис.1) напустить газ в реактор до необходимого давления (в данной работе 73 Торр). При достижении необходимого давления поток газа прекрывали. Воспламенение регистрировали с помощью цветной быстродействующей цифровой камеры Casio Exilim F1 □□о (30 - 1200 кадров/с). Полученный видеоклип сохраняли в памяти компьютера, затем с помощью покадровой обработки видеоклипа анализировали развитие процесса воспламенения. Как показали результаты кино съемки, образованная

таким образом газозвесь существовала в объеме реактора около 2 с. Спектры излучения воспламенения регистрировали с помощью спектрографа СТЭ-1 со скрещенной дисперсией, снабженным видеокамерой Sony DCR-SR200E, чувствительной в диапазоне длин волн 420-900 нм сигнал с которой подавали на компьютер. Спектры анализировали с использованием пакета программ AmLab Hesperus 3.0 бета. ПГ по данным газовой хроматографии содержал 98% метана и 2% пропана и бутана. Реагенты O_2 , CCl_4 , SiH_2Cl_2 , $C_{10}F_{18}$ использовали марки "ОСЧ".

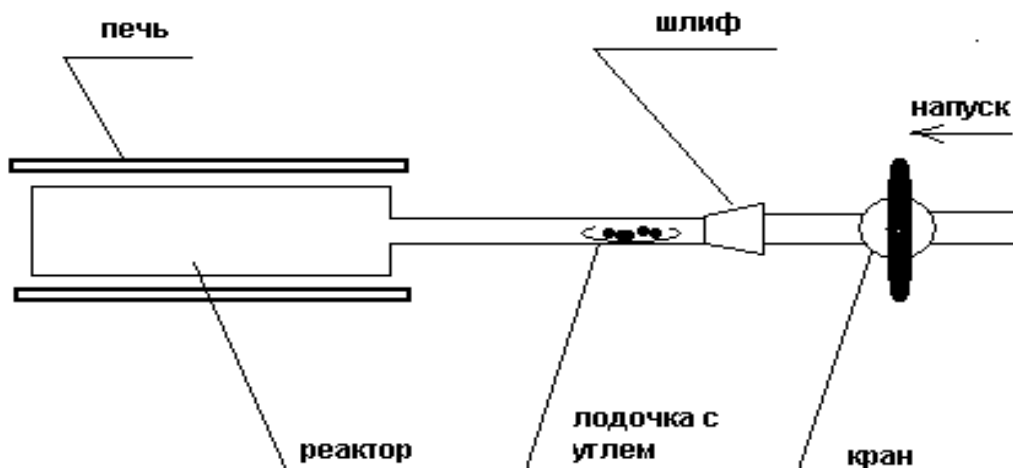


Рис.1. Схема экспериментальной установки по созданию гибридной ГВ в реакторе.

В экспериментах использовали следующие типы углей со средним размером частиц 90 мкм: длиннопламенный уголь (~38 % летучих, ГОСТ 10101-796 уголь Д), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-886 уголь СС), и антрацит (~8 % летучих, ГОСТ 25543-886 уголь А). В одном из экспериментов использовали порошок угля СС размером 60 мкм. В ряде экспериментов поверхность реактора покрывали угольным порошком. Для этого суспензию угольного порошка (0.2 г) в этаноле (2 мл) помещали в реактор, соединенный с вакуумным насосом, который обеспечивал откачку паров этанола. Во время откачки паров реактор вращали для получения равномерного покрытия.

Результаты и обсуждение эксперимента

Предварительно был определен период индукции τ самовоспламенения стехиометрической смеси ПГ и кислорода (33% ПГ + O_2) над кварцевой поверхностью, обработанной 30% плавиковой кислотой. Это значение периода индукции использовали в качестве контрольной величины, сравнение с которой позволяло судить о влиянии различных факторов на процесс воспламенения. Значение τ составило 48 ± 2 с при $685^\circ C$ в хорошем согласии с литературными данными [4].

В первой серии экспериментов поверхность реактора покрыли порошком угля А. Затем в реактор был вброшен угольный порошок Д потоком чистого кислорода, при этом через 0.5 с наблюдалась интенсивная вспышка. Однако, если порошок угля Д вбрасывали в реактор стехиометрической смесью 33% ПГ+ O_2 , наблюдали только слабое свечение.

В эмиссионном спектре интенсивной вспышки наблюдаются интенсивные излучательные полосы радикалов C_2 $A^3P_g - X^3P_u$ (переходы 1-0, 0-0) [5], наряду с эмиссией радикалов CH $\square^1\bar{X}^0$ [5] при 431 нм, обнаруженных [3] в спектре воспламенения летучих веществ, выделившихся из угольного порошка, в кислороде (Рис.2). Как известно из литературных данных [5], эти спектральные линии не связаны с окислением углерода. Следовательно можно предположить, что летучие вещества, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, горят в кислороде с образованием электронно-возбужденных радикалов C_2 , т.е. эти летучие вещества представляют собой углеводороды [6,7].

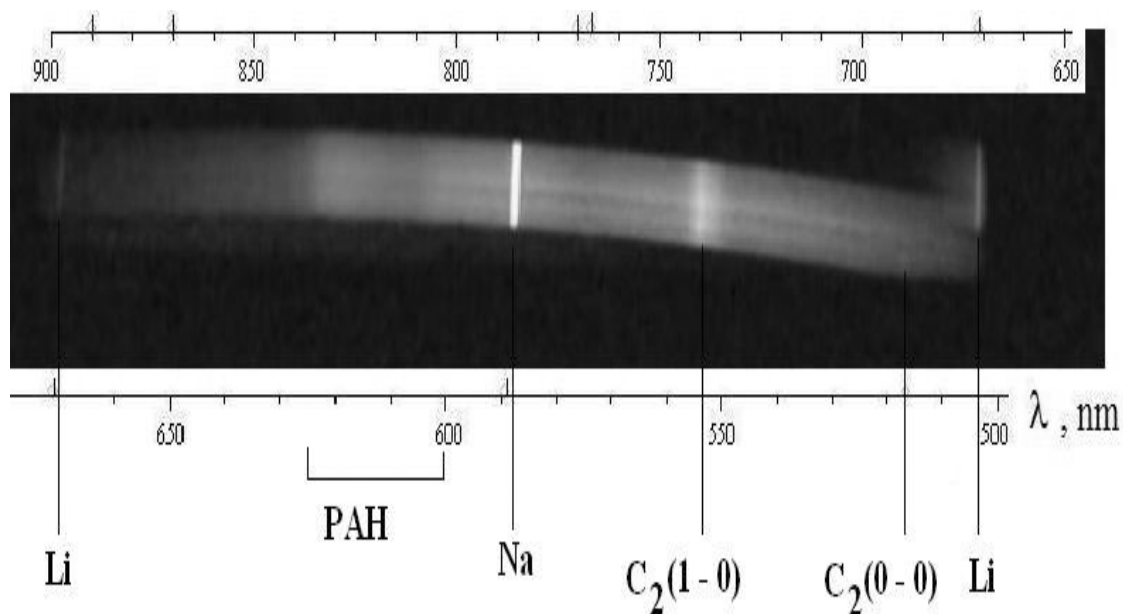


Рис.2. Эмиссионный спектр воспламенения летучих веществ, выделившихся из угольного порошка Д, в кислороде (73 Торр, 685 °С.).

Действительно, при самовоспламенении смеси 33% ПГ + O₂ в покрытом угольным порошком А и прошедшем двухчасовой отжиг при температуре 800 С реакторе (процедура описана в [3]), наряду с системами полос C₂, радикалов СН и атомными линиями щелочных металлов (Li, Na, K, Rb [6]) в красной области спектра наблюдается еще одна система полос (Рис. 3а). Эта красная система полос отсутствует в спектре излучения самовоспламенения 33% ПГ + O₂ над кварцевой поверхностью при тех же условиях (685 С, 73 Торр). С целью проверки нашего предположения о природе возникновения красной системы полос к смеси 33% ПГ + O₂ было добавлено 5 Торр перфтордекалина (C₁₀F₁₈) до общего давления 73 Торр, (опыты проводились над кварцевой поверхностью.). Спектр эмиссии самовоспламенения этой смеси приведен на Рис. 3б. Т.к. в спектре наблюдается излучение колебательно-возбужденных молекул HF (3-0) [7], то можно предположить, что эти молекулы образуются при отщеплении атомов F из молекул C₁₀F₁₈. Из-за отщепления атомов F в молекулах перфтордекалина должны возникать двойные связи, т.е. молекула приобретает ароматический характер, как следует из Рис.3. Как видно из Рис.3 красная система полос излучения в спектре б) наблюдается в том же интервале длин волн (600-630 нм) как и в спектре а). Кроме того, спектр б) в указанном интервале длин волн практически совпадает со спектром излучения, обусловленным окислением полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), приведенным в [7]. Таким образом, моделируется возникновение ПАУ при горении природного газа в присутствии углеродсодержащей газовой добавки, образующейся при нагревании угольной пыли.

В следующей серии опытов было показано, что, если гибридная ГВ создается с использованием смеси 9% ПГ + O₂ (бедная смесь) и любого типа угольного порошка, то свечение при вдуве смеси в реактор, покрытый порошком угля А, также очень слабое, то есть воспламенение отсутствует. Однако, если для формирования гибридной ГВ использовали порошок угля С размером 60 мкм и 9% ПГ + O₂, наблюдалось интенсивное воспламенение. Это означает, что условия предела воспламенения гибридной угольной ГВ определяется не только содержанием ПГ в газовой смеси, но и размером угольных частиц в согласии с [8].

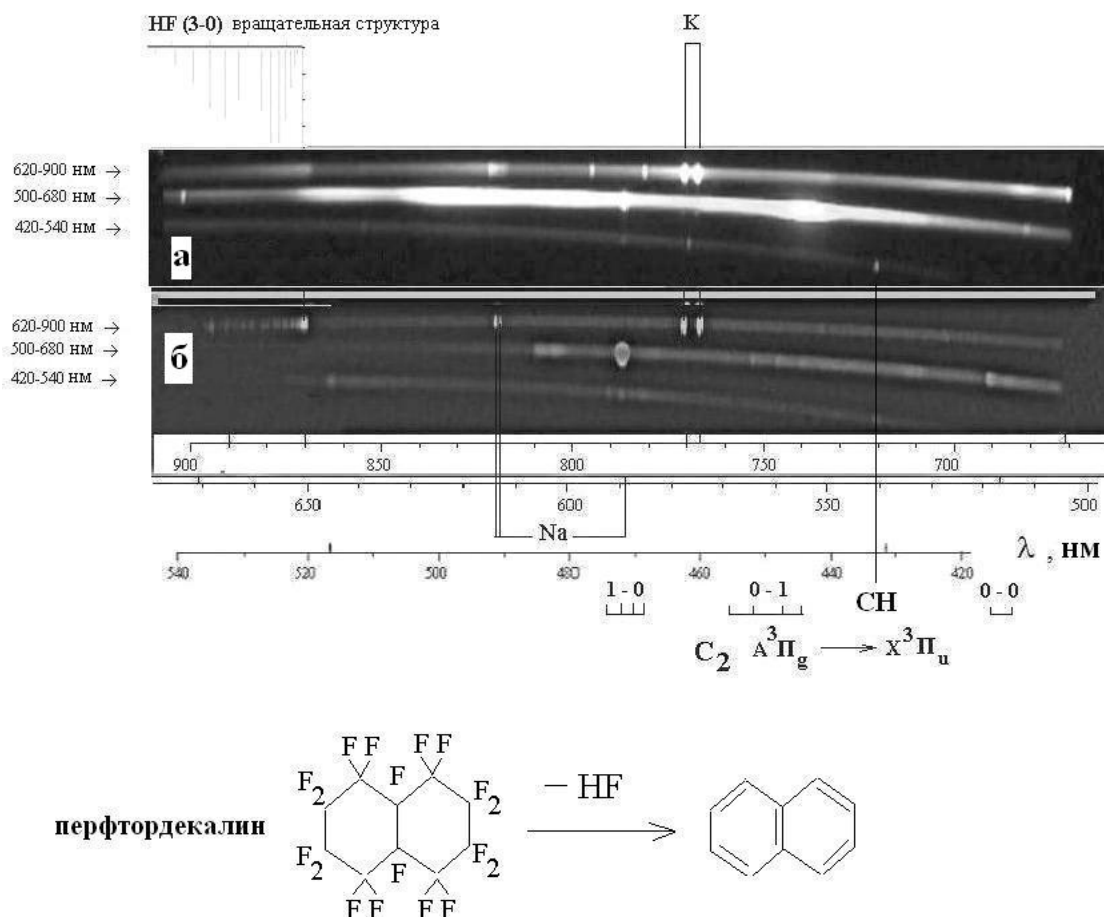


Рис. 3. Эмиссионные спектры.

а) самовоспламенения смеси 33% ПГ + O₂ в покрытом угольным порошком А и термически обработанном реакторе (73 Торр, 685 °С);

б) самовоспламенения смеси 33% ПГ + O₂ + 5 Торр C₁₀F₁₈ над кварцевой поверхностью при тех же условиях (685 С, 73 Торр).

Отметим, что видеозапись всех интенсивных воспламенений гибридных ГВ в условиях данной работы показала, что если в объеме реактора происходит воспламенение ПГ, то этому воспламенению всегда предшествует воспламенение угольного порошка, которое проявляется в виде возникновения искр в реакторе.

Было установлено, что вплеск в покрытый порошок угля А реактор смеси 4.5 % ПГ + O₂ дает интенсивную вспышку только в том случае, если гибридная ГВ формируется с использованием порошков СС и А. Следует отметить, что гибридная ГВ, созданная с использованием порошка А, дает самую интенсивную вспышку. Таким образом, чем меньшее количество летучих веществ содержит угольный порошок, тем более интенсивное воспламенение гибридной ГВ на основе 4.5 % ПГ + O₂ наблюдается на опыте. Укажем, что газовая смесь (4.5 % ПГ + O₂) в этих условиях (при температуре 685 С и давлении 73 Торр) находится вне области самовоспламенения, то есть воспламенение угольного порошка инициирует воспламенение газовой смеси.

Дальнейшая серия экспериментов была проведена в кварцевом реакторе, обработанном плавиковой кислотой. Если гибридную газовзвесь формировали с использованием угольного порошка С и газовой смеси 9% ПГ+O₂, то в реакторе наблюдали интенсивное воспламенение. Этот результат означает, что уголь, покрывающий поверхность реактора (в отличие от поверхности кварца, обработанной HF) выделяет при нагревании некоторый ингибитор, который предотвращает воспламенение смеси, содержащей ПГ, что согласуется с результатами наших предыдущих исследований

[3]. Обобщение результатов по воспламеняемости порошков углей в реакторе, стенки которого обработаны угольным порошком А, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Концентрация ПГ в кислороде, %

Тип угля размер 90 мкм	33	9	4.5	0
Д	-	-	-	- + поверхность реактора обработана HF
С	-	- + если размер частиц угля 60 мкм	+	+
А	- + в присутствии 3% дихлорсилана	+	+	+

Воспламенение + нет воспламенения -

Из результатов Таблицы 1 также видно, что чем больше летучих содержит угольный порошок, тем сильнее его ингибирующее действие на горение ПГ.

Следующий ряд опытов был направлен на установление возможности управления воспламенением гибридной ГВ, содержащей угольный порошок и ПГ+ O₂ с помощью небольших количеств химически активных добавок. Опыты проводились в реакторе, обработанном плавиковой кислотой. Известно, что четыреххлористый углерод CCl₄ действует как ингибитор на воспламенение и горение углеводородо-воздушных смесей [9,10]; дихлорсилан (SiH₂Cl₂) реагирует с кислородом при более низких концентрациях и температурах по сравнению с метаном [11]. Эти добавки CCl₄ (возможный ингибитор) и SiH₂Cl₂ (возможный промотор) использовали в экспериментах. В опытах с использованием CCl₄ была сделана попытка ингибировать воспламенение угольного порошка, в чистом кислороде. Было показано, что, если ГВ для любого типа угольного порошка формировали с использованием смеси (2 - 3.5 %) CCl₄ + O₂, в реакторе наблюдалась интенсивная вспышка. Это означает, что в наших условиях малые добавки CCl₄ не проявляют ингибирующего действия на воспламенение угольной ГВ.

В экспериментах с добавками SiH₂Cl₂ предварительно определили величину периода индукции самовоспламенения □ смеси 3% SiH₂Cl₂ и 33% ПГ+O₂. Она составила 13 ± 2 с при 73 Торр и 685 С. Когда порошок угля Д был введен в реактор, стенки которого были обработаны HF, с использованием смеси 33% ПГ + O₂ + 3%SiH₂Cl₂, наблюдали интенсивное воспламенение через 1 с. Отметим, что в предыдущих опытах нам удалось воспламенить порошок угля Д только чистым кислородом, при этом гибридная ГВ, содержащая 33% ПГ + O₂ без SiH₂Cl₂ и угольные порошки каждого типа, воспламенить не удавалось. Это указывает на факт, что воспламенение угольной гибридной ГВ, содержащей ПГ, промотируется малыми добавками дихлорсилана.

Однако, следующий эксперимент, проведенный с той же гибридной ГВ, после откачки реактора от продуктов воспламенения, сопровождался воспламенением значительно меньшей интенсивности. Этот результат является следствием того, что на стенки реактора, осела часть угольного порошка, из предыдущего эксперимента, что еще раз подтверждает, обнаруженный нами в [3], факт выделения при нагревании углем

некоторого ингибитора, который предотвращает воспламенение, смеси 33% ПГ + O₂. По-видимому, эта способность распространяется на смеси, содержащие SiH₂Cl₂.

Таким образом, если стенки реактора не покрыты угольным порошком (то есть если горячая поверхность не выделяет ингибитор) происходит воспламенение даже гибридной ГВ следующего состава: порошок угля Д + стехиометрическая смесь ПГ с кислородом в присутствии промотора (дихлорсилана). Поскольку нами обнаружен промотор, эффективно влияющий на воспламенение гибридных ГВ, следовательно, возможно найти химическое соединение, малые добавки которого будут оказывать ингибирующее действие на этот процесс.

Суммируя проведенные исследования, выделим наиболее важные полученные результаты:

- Порошок угля Д с наибольшим содержанием летучих не воспламеняется в смеси ПГ (4.5-33 %) + O₂, хотя загорается в чистом кислороде;

- Покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной ГВ, т.к при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно полициклический ароматический углеводород;

Установлено, что воспламенение гибридной угольной ГВ можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана);

- Воспламенение угольного порошка может предшествовать воспламенению газа в реакционном объеме при горении гибридной угольной ГВ.

Как следует из полученных результатов, газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, проявляют значительное ингибирующее воздействие на самовоспламенение и горение гибридных угольных ГВ.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных исследований N 09-03-00622-а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 R. K. Eckhoff, *Dust Explosions in the Process Industries*, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- 2 В. S. Seplyarskii, S. V. Kostin and T. P. Ivleva, *Dokl. Akad. Nauk*, 2004, **394**, 643 (*Dokl. Phys. Chem. RAS*, 2004, **394**, 50).
3. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Thermal ignition of coal-gas suspensions containing natural gas and oxygen, *Mendeleev Commun.*, 2008, **18**, 340.
4. М.Б.Нейман, Л.Н.Егоров, пределы самовоспламенения смесей метана с кислородом, *Журн. физ. химии*, 1932, Т.3, №1, С.61.
5. H. Wang, B.Z. Dlugogorsky, E.M. Kennedy, Coal oxidation at low temperatures, oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, V.29, P.487.
6. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd edn., Van Nostrand, New York, 1950.
7. R.T. Wainner and J.M. Seitzman. Soot diagnostics using laser-induced incandescence in flames an exhaust flows, *American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA) Journal* 1999, **37**, 738.
8. М.Е.Краснянский, Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки, 1990, Донецк (СССР), Изд-во "Донбасс", 110 с.
9. Н.Н.Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.
10. J. W. Hastie, Molecular basis of flame inhibition, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2001, **106**, 201.

11. Н.М. Рубцов, Г.И.Цветков, В.И. Черныш, Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана, Кинетика и катализ, 2008, Т.49, №3, с.363.
12. Emeleus H.J., Stewart K. Spontaneous ignition limits of silane and phosphine, J.Chem.Soc. 1935. Part 2. P.1182.

ЯЧЕИСТЫЕ РЕЖИМЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ

***С.В.Костин, П.М.Кришеник, Н.И.Озерковская, А.Н.Фирсов,
К.Г.Шкадинский***

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Введение.

Фильтрационное горение пористых высокоэнергетических составов, взаимодействующих с активным газовым реагентом и образующих конденсированные продукты реакции, используются в высокотемпературном синтезе конструкционных материалов [1]. В условиях этого синтеза за счет экзотермического химического взаимодействия, без дополнительного подвода тепла извне, можно организовать фронтальный высокотемпературный процесс, достигающий нескольких тысяч градусов и получать стойкие, тугоплавкие материалы и изделия из них. Однако, при всей внешней простоте, осуществление качественного синтеза возможно при глубоком понимании макрокинетики процесса и возможностей управления им. Находящейся в объеме пор массы газа при обычных давлениях недостаточно для стехиометрического превращения всей конденсированной среды. Необходим дополнительный фильтрационный транспорт газового реагента извне за счет возникающего понижения давления в зоне реакции. Этим обусловлено название высокотемпературного взаимодействия – фильтрационное горение. Большая часть зоны горения находится внутри пористого объема и визуальна недоступна для прямого экспериментального исследования. Повышенные давления, экстремально высокие температуры и градиенты ведут к тому, что визуальную недоступную информацию об условиях синтеза приходится получать косвенным путем. Интенсивные исследования последнего времени позволили узнать многое о макрокинетических закономерностях распространения фронта синтеза и его нелинейной динамике. Однако проблема прямого (визуально доступного) экспериментального исследования процесса, разработки адекватных математических моделей его описания остается актуальной.

В данной работе предложена и обоснована простая схема экспериментального исследования фильтрационного горения в квазидвумерном приближении. С ее помощью исследована нелинейная динамика ячеистых структур фильтрационного фронта горения. Впервые обнаружен пульсирующий режим движения ячеек экзотермического химического превращения. Показано, что в условиях неустойчивости плоского фильтрационного фронта горения фронт “распадается” на отдельные ячейки экзотермического химического превращения, которые, перемещаясь по слою конденсированной среды, оставляют за собой конденсированные продукты в форме “полос”. В зависимости от условий фильтрационного транспорта активного газового реагента в ячейку и теплопотерь во внешнюю среду ячейка может расти и делиться или, наоборот, уменьшаться и гибнуть. Образование ячеистых структур горения в газовых смесях изучалось ранее (см.[2-4]). Их существование связано со стабилизацией ячеек нелинейными тепло-диффузионными факторами в условиях горения с искривленным фронтом.

Эксперимент. Закономерности динамики экспериментально наблюдаемого фронта фильтрационного горения определяются законами экзотермического химического взаимодействия в пористых средах [5]. Локальная скорость реакции зависит от концентрации реагентов и экспоненциально от температуры по закону Аррениуса. Температура, согласно закону сохранения энергии, регулируется процессом теплообмена в реагирующей пористой среде с учетом химического тепловыделения реакции и теплообмена с окружающей средой. В условиях неподвижности пористого состава изменение концентрации конденсированных реагентов определяется законами химической кинетики. Что же касается концентрации газовых реагентов, то в пористой среде она регулируется фильтрационным и диффузионным транспортом в условиях потребления газового реагента пористой конденсированной средой. В случае однокомпонентного газового реагента и образования конденсированных продуктов реакции исключаются диффузионные процессы, а с ними и все вопросы их адекватного учета в сложных реальных условиях. Однако фильтрационный транспорт газового реагента (учитывается в теории законом Дарси или его модификацией [6]) является существенным элементом фильтрационного горения. Все выше описанные факторы взаимно переплетены в процессе фильтрационного горения, и любая закономерность его динамики есть проявление сложного нелинейного взаимодействия данных факторов.

Обеспечивая визуальную доступность процессов горения, мы будем изучать фильтрационное горение достаточно тонкого слоя высокоэнергетического пористого состава. Толщина слоя определяется температурной однородностью и хорошей проницаемостью для газового реагента в поперечном направлении. Пористый слой должен находиться на теплоизолирующей инертной подложке с возможным управлением процессом теплообмена между ними. Фильтрацию активного газового реагента извне целесообразно реализовать через щель между слоем пористого конденсированного реагента и прозрачной плоской стенкой, расположенной параллельно пористому слою на регулируемом расстоянии от него. Мы будем опираться [7] на законы описания средних по нормали к ограничивающим поток плоскостям скоростей газа u и v :

$$u = -\frac{h^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad v = -\frac{h^2}{12\mu} \frac{\partial p}{\partial y}. \quad (1)$$

Эти выражения для компонент средней скорости газового реагента в щели через градиенты давления свидетельствуют о “фильтрации газа по закону Дарси”. Здесь h – высота зазора щели, μ - динамическая вязкость. Мы воспользовались малой продольной проницаемостью пористого слоя по сравнению с проницаемостью щели. Отметим также, что фильтрация газового реагента вдоль щели открывает широкие экспериментальные возможности регулирования транспорта газа за счет высоты зазора щели в процессе экспериментов. Регулировать фильтрацию в однородной пористой среде путем изменения ее проницаемости гораздо более трудоемкий процесс. Напомним, что нас будет интересовать теоретическое и экспериментальное исследование динамики ячеистого режима фильтрационного горения, возникающего в условиях неустойчивости плоского фронта и дефицита встречной фильтрации газового реагента.

Эксперимент проводился в прямоугольной чугунной ванночке – 40*70*10мм (рис. 1). Теплоизоляция слоя порошкообразного реагента достигалась за счет помещенной в лодочку графитизированной ткани, толщиной 0,5мм, засыпанной порошком TiO_2 высотой 3-4мм. В качестве конденсированного пористого реагента выбрали слой порошка титана ПТЭМ (полидисперсный титан, размер частиц меньше ста микрон, менее пяти микрон - 65% частиц, содержание растворенного водорода менее 0.1% по массе) высотой 2,5мм. Высота зазора между кварцевым стеклом и слоем титана 4-3мм. В качестве активного газового реагента выбран атмосферный воздух (~ 20% кислорода и 80% азота). Контрольные эксперименты проводились в чистом азоте в сосуде постоянного давления. Известно, что титан при высоких температурах активно взаимодействует и с кислородом,

и с азотом, образуя конденсированные продукты реакции TiO_2 и TiN . Порошковые слои выравнивались и слегка поддавливались. Слой титана образовывал ровную плоскую поверхность чуть ниже боковых кромок ванночки, на которые ложилось прозрачное кварцевое стекло. Инициировался процесс горения около одной кромки ванночки спиралью с керамическим сердечником диаметром 3 мм. Длина спирали 35 мм, проволока – хромель 0,7 мм.



Рис. 1. Ванночка для экспериментального исследования фильтрационного горения плоского слоя порошкообразного реагента.

Выводы спирали изолированы керамической соломкой с наружным диаметром 2 мм и с диаметром канала равным диаметру проволоки от металлических бортиков ванночки. Перед установкой в ванночку спираль трижды доводилась до каления при пропускании через неё электрического тока до исчезновения образования дыма. Это делалось для устранения паразитной загазованности при проведении опыта. Кварцевое стекло выдерживало достигаемые при горении высокие температуры и позволяло производить видеосъемку меняющегося во времени процесса. Стекло плотно закрывало внутренность ванночки за исключением специально оставленного зазора около противоположной от спирали кромки ванночки. По мере процесса горения и потребления газового реагента в зоне реакции с локальным снижением давления его подвод осуществлялся в саморегулируемом фильтрационном режиме через зазор и щель. После нагрева спирали электрическим током воспламеняется прилегающий к ней титан. В отсутствие дефицита газового реагента (без кварцевого стекла) формируется стационарный фронт горения, который распространяется от спирали и быстро достигает противоположной кромки лодочки. В условиях фильтрационного транспорта газового реагента плоский фронт распадается на отдельные ячейки примерно одинакового характерного размера с некоторым расстоянием между ними. Эти ячейки двигались в сторону открытого зазора навстречу газовому потоку (рис. 2а). В процессе движения ячеек продукты горения остывали и образовывали след, благодаря их цветовой окраске отличной от окраски исходного титана. Яркость отдельных ячеек могла меняться во времени и быть различной для разных ячеек. В процессе приближения к зазору отдельные ячейки могли увеличиваться в размерах, принимая дугообразную форму, и распадаться на независимые ячейки. При подходе к открытому зазору расстояние между ячейками сокращается и снова

образуется единый фронт. Некоторые ячейки, которые отставали от других при движении к зазору, уменьшились в размере и погасли (рис. 2б). Они могли также незначительно изменить направление движения, столкнуться со следом соседней ячейки и погибнуть.

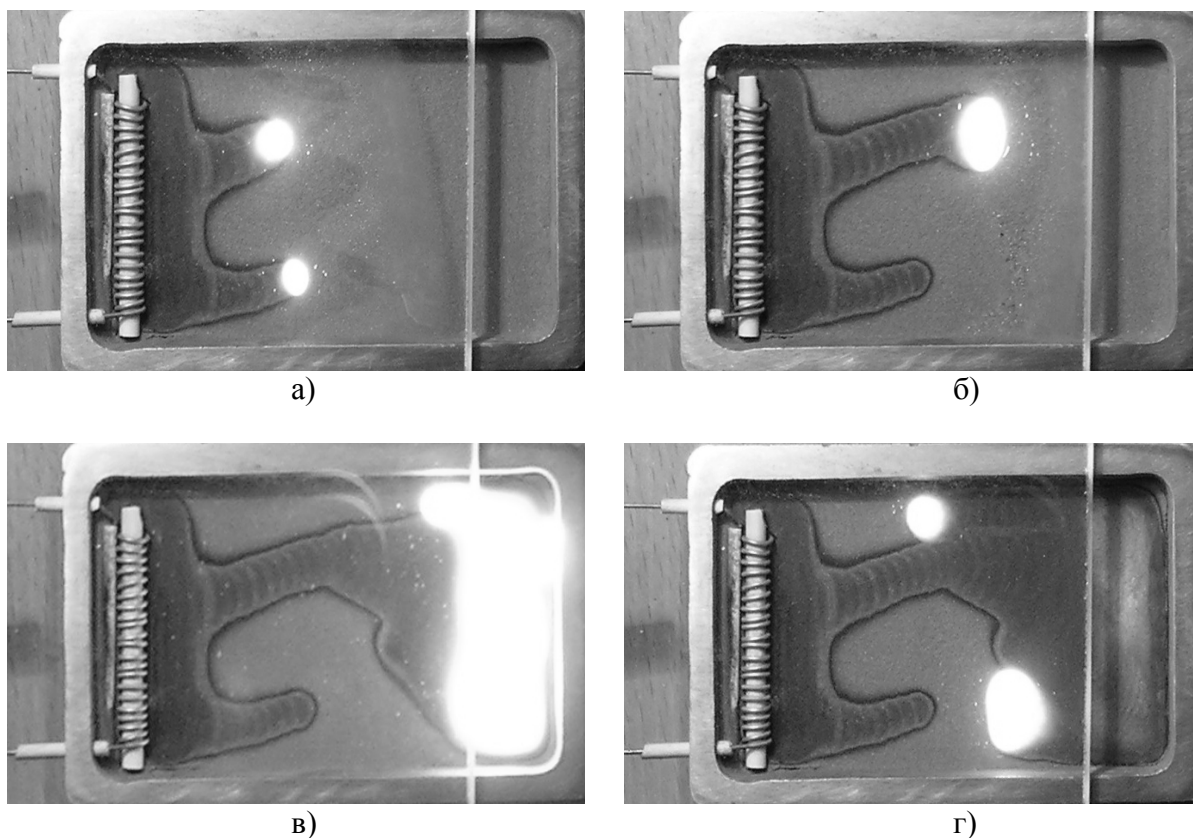


Рис.2. Внешний вид ячеистого режима фильтрационного горения в ванночке. Последовательные моменты динамики распространения.

Достигнув зазора около противоположной кромки ванночки, в условиях хорошей доступности газового реагента, процесс химического взаимодействия активизировался (рис. 2в). В результате полного превращения пористого конденсированного реагента вблизи щели формируется стадия обратного движения ячеек. Здесь наблюдается движение ячеек обратно к спирали по непрореагировавшим на первом этапе зонам титанового слоя (рис. 2г). Характерные размеры данных ячеек такие же, как и раньше. По мере приближения к спирали размеры ячеек уменьшаются и они гибнут. Отметим, что при обратном движении также наблюдается ячеистый режим горения слоя титана, оставшегося несгоревшим на первом этапе.

После остывания ванночки и находящихся в ней продуктов реакции мы еще раз имеем возможность изучения нелинейного движения ячеек по оставленным ими следам. При таком анализе следов обнаружен периодический – пульсирующий характер перемещения ячеек. След характеризуется наличием поперечных периодических полосок (рис.2б, рис.2г), подобных полоскам при пульсирующем горении конденсированных систем с конденсированными продуктами реакции [8]. Отметим, что прореагировавший слой пористого титана сохраняет свою форму и размеры, следовательно, допускает последующее детальное исследование химического и структурного состава полученных продуктов.

Все вышесказанное указывает на то, что структура, местоположение, характер перемещения ячеек интенсивного экзотермического химического превращения зависит от организации процесса горения, условий теплообмена с окружающей средой. Это подтверждают эксперименты на прямоугольной ванночке 67*67*10мм и круговой дюралевой ванночке с внутренним диаметром 70мм. В первом случае более длинная

спираль инициировала более широкий фронт горения, и после его распада порождала большее количество ячеек (три) с тем же характерным размером. Во втором случае (рис.3) порошок титана заполнялся по верхнюю кромку, процесс горения инициировался в центре круга, а зазор для подвода газового реагента находился на его периферии, так как стекло приподнималось над ванночкой с помощью болтиков.

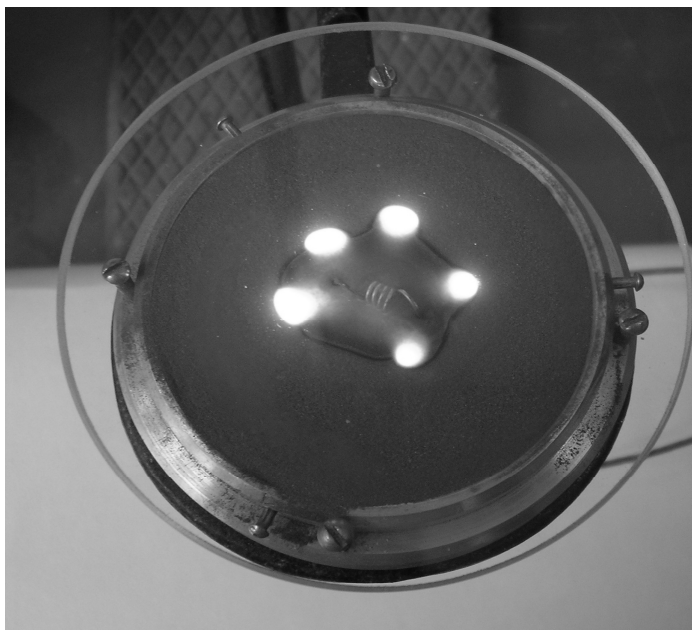


Рис. 3. Процесс ячеистого фильтрационного горения в круговой ванночке (чашечке Петри).

Вначале образуется расширяющийся высокотемпературный очаг фильтрационного горения, обеспеченный активным газовым реагентом в силу его большой кривизны. По мере его расширения внутренняя часть очага полностью прореагирует. На внешней кромке расширяющейся области горения возникают ячейки, которые отрываются от фронта и самостоятельно распространяются навстречу газовому потоку. Число таких ячеек увеличивается, круговая симметрия разрушается. Образуется совокупность ячеек экзотермического превращения,двигающихся по слою титана. Они смещаются к периферии, “стремясь” обеспечить себя необходимым количеством активного газа. Естественно площадь непрореагировавшего слоя титана в ванночке сокращается, часть ячеек гибнет. После гибели последней ячейки вся ванночка с прореагировавшими и сохранившимися “островками” титана остывает. Мы можем детально исследовать “следы” движения ячеек по измененному цвету титанового слоя. Здесь также наблюдалось перемещение ячеек в пульсирующем режиме, а характерный размер ячеек был того же порядка, что и для прямоугольных ванночек.

Исследовалась также динамика распространения ячеистого режима фильтрационного горения для случая, когда сохраняются оба зазора: около спирали и торца противоположного спирали. Фильтрационное горение порошка титана под кварцевым стеклом сохраняло ячеистую структуру. В этом случае, наряду с ранее описанным поведением распространения ячеек и их гибелью, наблюдались случаи поворота направления движения ячейки (когда этому не препятствовали другие ячейки по бокам и зазор, со стороны которого двигалась ячейка, был ближе противоположного).

Математическая модель. Математическая модель наблюдаемых в эксперименте процессов характеризуется системой дифференциальных уравнений, отражающих законы сохранения в рамках упрощающих допущений. Полагаем, что движение газового реагента извне практически полностью осуществляется продольным движением вдоль щели, а потребляется тонким слоем пористого конденсированного реагента в зоне интенсивного

химического взаимодействия. Поперечный фильтрационный транспорт газа из щели в глубь тонкого слоя осуществляется почти в изобарическом приближении. Продольной фильтрацией газа в пористом слое пренебрегаем. Химическое взаимодействие (η – глубина превращения конденсированной среды) описывается макрокинетическим законом первого порядка:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = W(\eta, T) = (1 - \eta)k \exp(-E / RT). \quad (2)$$

Тогда закон сохранения массы газового реагента может быть записан в форме:

$$\frac{\partial \rho(1 + mh_1 / h)}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = -\frac{h_1(1 - m)}{h} v_k \rho_k W(\eta, T). \quad (3)$$

Уравнение теплового баланса в пористом слое конденсированного реагента, с учетом изменения массы конденсированной среды за счет образования конденсированных продуктов, записывается в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(c\rho m + \rho_k(1 - m)(c_k + v_k c \eta))T] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(m) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(m) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \rho_k(1 - m)(Q + v_k c T_0)W(\eta, T) - \alpha(T - T_0). \quad (4)$$

Здесь рост массы продукта и подвод тепла за счет поступающего в пористый слой газового реагента регулируется скоростью химического взаимодействия. Напомним также, что масса потребляемого газового реагента порядка массы конденсированного реагента и определяется стехиометрическим коэффициентом v_k . При обычных давлениях в уравнении (4) первое слагаемое в выражении производной по времени достаточно мало относительно второго. В уравнении (3) приближенно можно опустить производную по времени, главные члены уравнения определяют баланс между конвективным подводом газового реагента и его потреблением при химическом взаимодействии. Коэффициент α характеризует теплотери во внешнюю среду. Математическая модель замыкается уравнением состояния газового реагента (мы будем полагать газ идеальным):

$$p = R\rho T / \mu_0. \quad (5)$$

и соотношениями Дарси (1). Условия организации эксперимента определяют начальные и краевые условия для системы уравнений (1-5).

Предложенная математическая модель близка к модели тепло-диффузионного горения газов и, следовательно, характеристики фронтального экзотермического химического превращения (ячеистая структура распространения для газов и пористых сред) могут иметь общие черты. Действительно, рассматривая химическое превращение в рамках модели “нулевого” порядка:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \begin{cases} k \exp(-E / RT), & 0 \leq \eta < 1 \\ 0, & \eta = 1 \end{cases},$$

подставляя выражения (1) для скорости в (3) и используя (5), мы сводим систему (1-5) к системе двух нелинейных параболических уравнений относительно (p, T). Вместо диффузионного транспорта в данном случае реализуется фильтрационный транспорт. Как и в случае тепло-диффузионной неустойчивости фронта горения к искривлениям его поверхности [9] при коэффициенте фильтрации существенно большем коэффициента температуропроводности, здесь можно ожидать подобную неустойчивость фильтрационного фронта. Результаты численного моделирования (аналогичные [10]) подтверждают эту гипотезу.

Результаты математического моделирования. Численно нелинейная динамика фронта исследовалась с помощью трехмерной системы уравнений фильтрационного горения подобной (1-5) в безразмерных переменных [11,12]:

Процесс химического взаимодействия пористого конденсированного образца с газом и образования твердого продукта проходит по схеме



описывается математической моделью в безразмерных переменных, которая включает: закон сохранения массы газа:

$$\frac{\partial(\rho m)}{\partial \tau} + \text{div}(\rho m \vec{V}) = -\mu_\eta \rho_\eta \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \quad (6)$$

уравнение Дарси, определяющее скорость движения газа:

$$\vec{V} = -K_f(m) \text{grad}(P) \quad (7),$$

уравнение состояния газа:

$$P = \rho(1 + \beta\theta) \quad (8),$$

закон сохранения энергии (энтальпии):

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \text{div}(\lambda(m) \nabla \theta - c_g \rho m \vec{V} (1/\beta + \theta))$$

$$H = (c_g \rho m + c_\eta \rho_\eta (1 + \mu_\eta \eta))(1/\beta + \theta) + \rho_\eta (1 - \eta) / \gamma \quad (9),$$

$$\rho_\eta = (1 - m)\nu$$

Уравнение макрокинетики химического взаимодействия:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma(1 - \eta) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) \frac{P}{P + \delta} \quad (10).$$

Граничные условия определяют условия тепло- и массообмена образца с внешней газовой средой. На разных частях боковой поверхности ∂S_{bn} или на всей поверхности S_{bn} образца могут задаваться граничные условия вида:

$$\tau > 0, A \in S_{bn} : \quad \theta(A, \tau) = \theta_w, \quad P(A, \tau) = P_{bn},$$

$$\tau > 0, A \in S_{bn} : \quad \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \vec{n}} = 0, \quad \frac{\partial P(A, \tau)}{\partial \vec{n}} = 0,$$

$$\tau > 0, A \in \partial S_{bn} : \quad \lambda(m) \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \vec{n}} = \begin{cases} c_g \rho \vec{V} (\theta(A, \tau) - \theta_{bn}) & \text{для } P_{\partial S} < P_{bn} \\ 0 & \text{иначе} \end{cases}$$

$$\tau > 0, A \in \partial S_{bn} : \quad \lambda(m) \frac{\partial \theta(A, \tau)}{\partial \vec{n}} = \alpha_{\partial S} (\theta(A, \tau) - \theta_{bn})$$

Состояние физических полей внутри образца (температуры, давления, глубины превращения, плотности газа) в начальный момент времени определяют начальные условия: $\theta = \theta_0, P = P_0, \eta = \eta_0, \rho_0 = P_0 / (1 + \beta\theta_0)$.

$$\gamma = \frac{c_* R T_*^2}{E Q}, \quad \beta = R T_* / E, \quad K_f(m) = \frac{k_f P_*}{a},$$

$$\lambda(m) = m \lambda_g + (1 - m) \nu \lambda_\eta, \quad \mu_\eta = \frac{\mu_g M_g}{\mu_k M_k}, \quad a = \frac{\lambda_*}{c_* \rho_*}, \quad \alpha_{\partial S} = \frac{\alpha x_*}{\lambda_*},$$

$$\theta = \frac{T - T_*}{R T_*^2 / E}; \quad \eta = \frac{C_0 - C}{C_0}; \quad P = p / P_*; \quad \vec{V} = \vec{u} t_* / x_*; \quad \tau = t / t_*;$$

$$z \partial e \quad x_*^2 = a t_*, \quad t_* = \frac{\gamma}{k_0 \exp(-E / R T_*)}, \quad P_* = \frac{R T_* \rho_*}{M_g},$$

$$c_* = c_{k0}, \quad \lambda_* = \lambda_{k0}, \quad \rho_* = \rho_{k0}.$$

Размерные величины: T – температура среды, p – давление газа, ρ – плотность, C – концентрация конденсированного реагента; E , k_0 , Q – соответственно энергия активации, предэкспоненциальный множитель, тепловой эффект реакции; \vec{u} – вектор скорости движения газа, k_f – коэффициент фильтрации, c – теплоемкость, λ – теплопроводность, α – коэффициент теплопотерь, R – газовая постоянная, a – температуропроводность, M – молекулярная масса. *Безразмерные величины:* θ – температура, P – давление, η – глубина превращения, X, Y, Z – пространственные координаты, пронормированные на x^* , μ_η – стехиометрический коэффициент, v – доля конденсированной фазы в единице объема среды, m – пористость среды (доля газовой фазы в единице объема среды). *Эталон:* t^* – определяет характерное время горения, x^* – определяет характерный размер зоны химической реакции. Согласно теории горения $t^* \sim a\gamma^2/u^2$, $x^* \sim a\gamma/u$ (где a – коэффициент температуропроводности среды, u – скорость горения). Для рассматриваемого класса систем (пористый реагент + активный газ \rightarrow твердый продукт) $t^* \sim (4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2})$ сек., $x^* \sim (2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2})$ см. Ввиду недостаточной изученности макрокинетики химического взаимодействия в условиях горения отметим приближенный характер этих данных. При выборе безразмерной температуры мы воспользовались предложением Д.А. Франк-Каменецкого, который в качестве нулевого значения температуры предложил выбирать характерную температуру исследуемого процесса. В качестве масштаба температуры предложил использовать характерный температурный интервал RT^*/E . При изменении температуры на величину характерного интервала скорость ведущего химического взаимодействия обычно меняется в “ e ” раз. В качестве характерной температуры T^* в задачах горения обычно выбирают температуру, при которой достигается максимальная скорость реакции $T^* \sim T_0 + Q/c^*$. В данном случае из-за неполноты превращения следует выбирать более низкую температуру. Отметим, что выбор характерной температуры регулируется удобством вычислений.

Процесс фильтрационного горения моделировался для однородного тонкого прямоугольного пористого (трехмерного) слоя, с газонепроницаемой со всех сторон (за исключением одного торца) поверхностью. Проницаемость (соответственно, коэффициент фильтрации) варьировалась в широком диапазоне. В эксперименте это было возможным за счет существования щели. Иницирование горения осуществлялось периодически возмущенным высокотемпературным источником с противоположного торца (внизу на представленных ниже рисунках). Теплообмен пористого слоя с подложкой задает некоторый уровень теплопотерь (параметр задачи). Остальные грани предполагались теплоизолированными, кроме торца, через который пористая среда получала необходимый газовый реагент. Здесь теплообмен обусловлен массообменом с внешней газовой средой, имеющей постоянную температуру. В рамках однотемпературной модели поступающий в пористый состав холодный газ повышает свою температуру, соответственно охлаждая конденсированный состав. Начальные и краевые условия для математической модели соответствовали описанной выше экспериментальной ситуации. Описание деталей расчетного алгоритма выходит за рамки данной статьи и изменило бы ее физическую направленность, мы отметим лишь главные тенденции, которые мы стремились соблюдать: балансность (соблюдение разностных законов сохранения); неявная трехточечная аппроксимация вторых производных, позволяющая регулировать шаг по времени соображениями точности расчета и обеспечивающая устойчивость разностной схемы; использование адаптирующейся к особенностям решения переменной по пространству и времени разностной сетки, что позволяет исследовать “жесткие” системы дифференциальных уравнений (большой разброс характерных пространственных и временных размеров). Модель и алгоритм ее исследования адекватно реальности характеризовали различные процессы фильтрационного горения [11,12].

При наличии теплопотерь и в условиях неустойчивости плоского фронта структура фильтрационного горения меняется, она приобретает ячеистую форму. Как характерно для процессов горения, структура фронта “забывает” стадию иницирования и ее

конфигурация определяется как термо-химическими параметрами реагентов, так и геометрией пористого образца, и условиями взаимодействия с окружающей средой. В отдельную реакционную ячейку из-за кривизны ее поверхности фильтрацией подается больше газового реагента. Это поддерживает большую полноту химического взаимодействия и соответственно более высокую температуру горения, и скорость реакции. Относительно высокое тепловыделение компенсирует теплопотери в окружающую ячейку среду. Направление движения ячейки определяется благоприятными условиями подвода газового реагента, наличием исходного конденсированного реагента с повышенной температурой. Поэтому ячейка в условиях хорошей обеспеченности газовым реагентом движется вдоль прогретого слоя конденсированного реагента (как в случае спинового горения). В условиях существенного дефицита газового реагента направление движения ячейки регулируется источником поступления газового реагента в пористую среду. В данном случае ячейка перемещается в направлении открытой границы, через которую поступает газовый реагент из окружающего пространства. Скорость перемещения ячейки регулируется процессами экзотермического превращения и тепло-массопереноса в направлении движения, аналогично процессам в плоском фронте фильтрационного горения.

В данном сообщении мы не будем касаться детального описания структуры ячейки и ее размеров. Вне ячейки отсутствие химического превращения объясняется низкой температурой реагентов. Выделившееся в ячейке тепло не сохраняется в объеме и перераспределяется на окружающую конденсированную среду. Давление газа также выравнивается. Наоборот, продукты реакции, оставляемые ячейкой, сохраняют след и представляет собой полосу. Степень превращения исходного конденсированного вещества свидетельствует о характере процессов в ячейке в процессе ее движения. Пульсации температуры в ячейке, изменение ее размеров фиксируется в продуктах следа распространения. Пульсирующий характер распространения фиксируется поперечной полосатой структурой следа (похожей на раскраску зебры). Эта периодическая структура отчетливо видна на рис. 2б и в результатах численного моделирования (рис. 4).

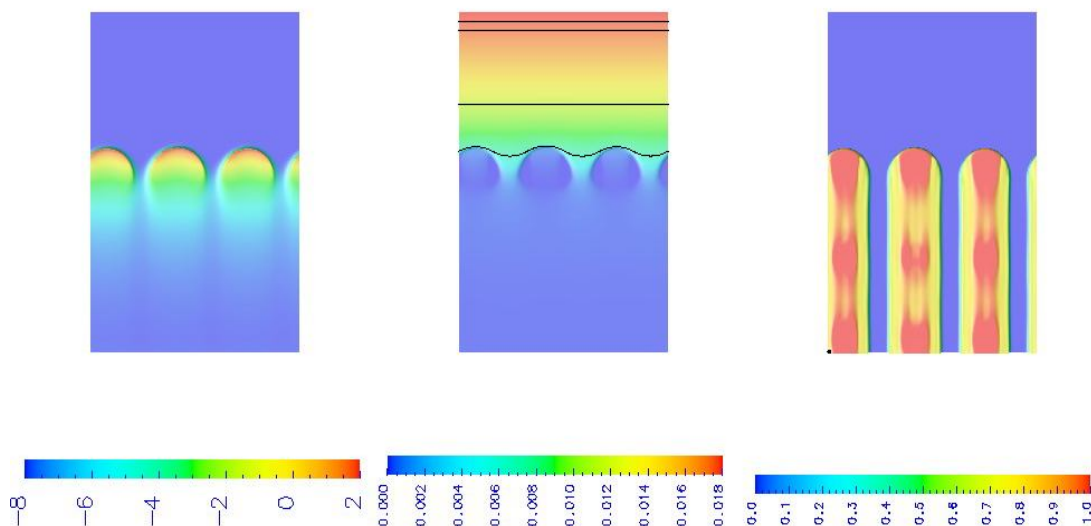


Рис. 4. Поля температуры, давления и глубины превращения для группы ячеек квазистационарного фильтрационного горения плоской пластины с условием периодичности на боковых гранях (тонкостенной пористой трубы): $Dx=1200$, $R=100$, $DR=4.0$, $\gamma=0.06$, $\beta=0.11$, $\alpha_R=7.0e-2$, $\theta_0=-8.0$, $\theta_w=4$, $p_0=1.8e-2$, $k_F=2.0e4$, $m=0.5$.

На рисунке представлено поле температуры, поле давления и поле глубины превращения в промежуточный момент времени, когда уже установилась ячеистая структура процесса горения, но ячейки еще удалены от места подвода внешнего газового реагента к пористой среде. Двумерная плоская структура фронта соответствует

численному распределению температуры, давления и глубины превращения на среднем (по толщине слоя) сечении исследуемого слоевого образца.

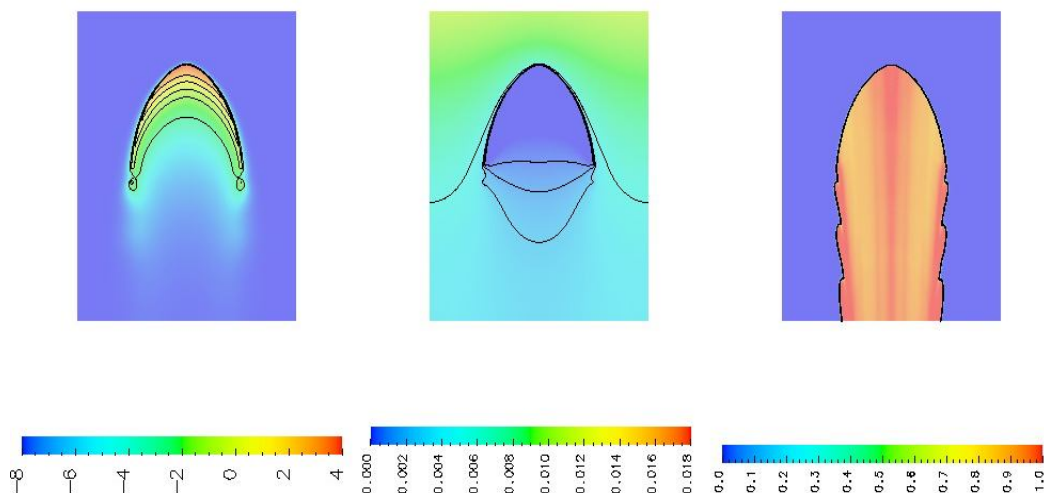


Рис. 5. Поля температуры, давления и глубины превращения для одиночной ячейки квазистационарного ячеистого режима фильтрационного горения плоской пластины: $D_x=1000$, $D_y=800$, $D_z=0.06$, $\gamma=0.06$, $\beta=0.11$, $\alpha_z=0.2e-4$, $\theta_0=-8.0$, $\theta_w=4$, $p_0=1.8e-2$, $k_F=2.0e4$, $m=0.5$.

На рисунке 5 представлено поле температур (слева), поле давления (в центре) для отдельной ячейки, отделенной от других ячеек низкотемпературной зоной, и структура продуктов следа ее движения (справа). Зона реакции в ячейке сосредоточена в передней по направлению движения части и имеет форму парашюта. Нестационарный характер ее перемещения наиболее существенным образом отражается на ее концах. Пульсации объема концов формируют на полосе движения ячеек своеобразные отростки. Пульсирующий режим распространения ячеек может быть также обусловлен пульсирующим режимом распространения фронта горения, сосредоточенного в передней кромке ячейки. След характеризуется наличием поперечных периодических полосок по глубине превращения (рис.4), подобных полоскам при горении конденсированных систем с конденсированными продуктами реакции [8]. Подобные полоски хорошо наблюдаются на остывающих продуктах горения нашего эксперимента (рис. 2б). Такие пульсации характеризуются периодическим изменением максимальной температуры в зоне реакции (чередование всплесков и депрессий). Пульсации температуры визуально наблюдаются по изменению яркости свечения ячеек и фиксируются киносъемкой.

Обсуждение и сопоставление результатов.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами математического моделирования демонстрирует качественное согласие результатов. В обоих случаях из-за неустойчивости фронта горения возникает ячеистый режим фильтрационного горения с специфическими закономерностями нелинейной динамики распространения. Учитывая имеющийся в настоящее время уровень наших знаний о макрокинетике экзотермического химического превращения в рассматриваемых здесь активных пористых средах, вряд ли перспективно переходить к анализу более точного количественного согласования процессов. Однако уточнение причинно-следственных связей нелинейной динамики фронта важно как для теории, так и для практики.

Предлагаемая идея упрощения и визуализации экспериментов в области фильтрационного горения с помощью регулируемого щелью фильтрационного транспорта газового реагента соответствует исследованиям последнего времени. Так в работах [13-15] в похожих экспериментальных условиях исследовался процесс горения сложных

конденсированных составов (целлюлоза, полиэтиленовые пленки и др.), образующих газообразные и конденсированные продукты горения. Здесь также возникает вопрос о неустойчивости плоского фронта горения для указанных составов. Исследовалось возникновение ячеистых структур (fingering instability). Формирование многокомпонентной газовой среды, возникновение диффузионных процессов транспорта активного газового реагента побудило авторов к специальной организации принудительного продува газа и разработки адекватных математических моделей [15], сводящих анализ устойчивости к тепло-диффузионной модели [16].

В нашем случае конвективный (фильтрационный) транспорт газа обусловлен не продувом, а соответствует естественному перепаду давления газа между внешней средой и зоной активной химической реакции. Тем самым подача активного газа осуществляется в саморегулируемом режиме, определяемом процессом химического взаимодействия. Процесс высокотемпературного синтеза в режиме фильтрационного горения в простейшем случае может быть осуществлен с однокомпонентным газовым реагентом при отсутствии диффузии. Возникновение ячеистых структур в силу тепло-фильтрационной неустойчивости фронта горения хотя и “родственное” тепло-диффузионной природе явление, тем не менее, представляет самостоятельный интерес. Закономерности распространения ячеистого фильтрационного фронта важны для понимания нелинейной динамики фронта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, исследования пределов горения и вопросов техники безопасности.

Выводы.

В работе предложен и реализован простой, визуально доступный способ экспериментального исследования нелинейной динамики распространения фронта фильтрационного горения конденсированных составов с конденсированными продуктами реакции. Благодаря использованию щелевого зазора предложен экспериментально удобный способ управления фильтрационным потоком газового реагента в зону реакции. На основе законов сохранения разработана адекватная процессу математическая модель, описывающая структуру фильтрационного фронта горения. На примере экзотермического химического взаимодействия порошкообразного титана с воздухом исследована нелинейная динамика фронта фильтрационного горения. Показана возможность возникновения ячеистых структур химического взаимодействия в результате разрушения неустойчивого фильтрационного фронта горения. Впервые обнаружен периодический, пульсирующий режим распространения ячеек. Образующиеся в эксперименте конденсированные продукты горения фиксируют особенности динамики распространения фронта в следе, оставленном движущейся ячейкой, и формируют структуры известные в научной литературе как “fingers”. Зафиксированные продукты горения легко доступны другим, традиционным методам их анализа, например, химического анализа. Простота и удобство описанного подхода выдвигают его в качестве перспективного метода исследования нелинейной динамики фронтальных режимов высокотемпературного синтеза.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 10-03-01167-а и 10-03-00316-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. Сб. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука. 1988. стр. 9-52.
2. Petersen R. E., Emmons H. W. Stability of laminar flame. *Physics Fluids*, 1961, 4, pp. 456-464.
3. Щелкин К.И. Неустойчивость горения и детонации газов. *Успехи физических наук*, 1965, 87, стр. 273.

4. Зельдович Я.Б. Об одном эффекте, стабилизирующем искривленный фронт ламинарного пламени. Журнал прикладной механики и технической физики, 1966, № 1, стр. 102.
5. Алдушин А.П., Ивлева Т.П., Мержанов А.Г. и др. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя. Сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, стр. 245-252.
6. Nield D.A., Bejan A. Convection in Porous Media, Springer-Verlag, New York Inc. 1992, p. 399.
7. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. Москва: Наука, 1973, стр. 847.
8. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, № 1, стр. 19-28.
9. Алдушин А.П., Каспарян С.Г., Шкадинский К.Г. Образование двумерных ячеистых структур в теплодиффузионном пламени. ДАН СССР, 1979, т. 247, № 5, стр. 1112-1115.
10. Шкадинский К.Г. Математическое моделирование нестационарных фронтальных режимов экзотермического химического превращения. Диссертация д.ф.-м.н., Черноголовка, 1982, С.221.
11. Krishenik P.M., Ozerkovskaya N.I., Firsov A.N., and Shkadinsky K.G. Infiltration-Mediated Combustion in Quasi-2D Geometry: Stability of Front Propagation, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2010, vol.19, No. 2, pp. 81-86.
12. Озерковская Н.И., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г. Возникновение пространственных структур в процессе фильтрационного горения. Физика горения и взрыва, 2010, т. 46, №5
13. Zik O., Olami Z., Moses E. Fingering Instability in Combustion. Physical Review Letters. 1998, Vol. 81, No 18, pp.3868-3871.
14. Olson, S.L.; Miller, F.J.; and Wichman, I.S.: Describing Near-Limit Flamelet Fingering Behavior Using Bio-Mathematical Population Models. Presented at the Fourth International Symposium on Scale Modeling, Cleveland, OH, Sept. 2003.
15. Kagan L., Sivashinsky G. Pattern formation in flame spread over thin solid fuels. Combustion Theory and Modelling, 2008, vol. 12, No 2, pp.269-281.
16. Баренблатт Г.И., Зельдович Я.Б., Истратов А.Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени. Журнал прикладной механики и технической физики. 1962, №4, стр.21-26

ПРЯМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

***Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова,
Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев***

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Одним из важных направлений развития нефтехимии является разработка одностадийных методов получения базовых кислородсодержащих продуктов из природного газа и попутного газа нефти. Проблеме активации и функционализации связи С–Н насыщенных углеводородов в мягких условиях с участием металлокомплексов посвящена обширная литература [1–6]. В то же время имеется всего несколько сообщений об участии комплексов металлов в разрыве связей С–С [7–9]. Из-за высоких температур традиционный гетерогенный катализ не обеспечивает избирательное селективное окисление алканов до высокотехнологичных продуктов [10]. Перспективным подходом к активации и окислению насыщенных углеводородов является разработка гомогенных каталитических систем, по типу протекающих процессов аналогичных биокаталитическим

[11]. Для таких систем наряду с кислородом необходимо присутствие восстановителя, окисление которого генерирует активные интермедиаты, способные селективно окислять алканы. Гомогенные каталитические системы, состоящие из хлорида родия и сокатализаторов – соединений иода, меди или железа и хлоридов щелочных металлов, – проявляют высокую активность и стабильность в процессе окислительной функционализации метана под действием молекулярного кислорода и монооксида углерода, играющего роль восстановителя [12–17].

В настоящей работе обнаружено, что в ходе окислительных превращений углеводородов C₂–C₄ (компоненты попутного нефтяного и природного газов), а также уксусной и пропионовой кислоты, в условиях их совместного окисления с СО эти субстраты способны вступать в реакции, приводящие к разрыву связей С–С. При этом уксусная и пропионовая кислоты подвергаются окислительной деструкции как в среде CF₃COOH/H₂O, так и в их смесях с водой.

Материалы и реактивы. В работе использовались RhCl₃ · n(H₂O) (34.5 мас. % Rh), NaCl, CuO (х.ч.), CF₃COOH (х.ч.), CH₃COOH (х.ч.), C₂H₅COOH (Merk), D₂O (99.9%), CF₃COOD (99.9%), C₂D₅OD (99.9%), CD₃COOD (99.9%), *n*-гептан эталонный перегоняли, диоксан “х.ч.” кипятили в течении 2 ч над металлическим натрием и затем перегоняли, СО (99.9%), O₂ (99.5%), метан(99,8), метан-D₄ (98,2), этан (99.5%), пропан (99.2%), бутан (99.9%), изобутан (99.5%), гелий марки А, азот “ос.ч”, H₂ (99.0%), бидистиллированная вода. Реактивы и материалы: RhCl₃·(H₂O)_n (34.5 мас.% Rh), NaCl, CuO, NaCl, H₂SO₄, HClO₄ (х.ч.), H₂O (бидистиллят), CH₃COOH (х.ч.) перегоняли, C₂H₅COOH (Merk) использовали без очистки, *n*-гептан эталонный перегоняли, диоксан “х.ч.” кипятили в течении 2 ч над металлическим натрием и затем перегоняли; используемые газы имели следующую чистоту: CH₄ (99.8%), СО (99.9%), O₂ (99.9%), He марки “А”, азот “ос.ч”, H₂ (99.0%). Дейтерированные соединения: D₂O (99.9 ат. %), CD₃COOD (99.5 ат. %), D₂SO₄ (98.0 ат. %) использовали без очистки, CD₄ (98.2 ат.%) два раза конденсировали при температуре жидкого азота, а затем испаряли при –60° – –50°С для удаления тяжелых примесей, напр., CCl₄.

Каталитические опыты проводили в термостатированном реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см³, футерованном фторопластом. Полностью исключался контакт жидкой фазы с металлом, а паро-газовая фаза минимально контактировала с металлом в необогреваемой части реактора, по методике [13,15]. Алканы вводили в реактор путем их конденсации из градуированной газовой бюретки в специальной петле и передавливанием гелием.

Анализ. Газовую фазу анализировали методом ГХ (ДТП, гелий) на хроматографе модели 3700 (Московский опытный завод "Хроматограф") при 55°С. Колонки: молекулярные сита 5А°, зернение 0.2÷0.3 мм, 3 м × 3 мм, (O₂, N₂, CH₄, СО) и Porapak Q, зернение 0.115÷0.200 мм, 2 м × 2.5 мм (СО₂).

Жидкую фазу анализировали методом ГХ (ПВД, N₂) на хроматографе “Хром-5”и и ДТП (He) на хроматографе «Кристаллолюкс 4000М» со стеклянными насадочными колонками внутр. диаметром 2.5 мм. Для определения продуктов окисления алканов и уксусной кислоты использовали Separon CHN (0.115–0.200мм), 2 м, 130°С, внутренний стандарт – диоксан, для определения продуктов окисления пропионовой кислоты – Separon SDA, 2.4 м, 140°С, внутренний стандарт – *n*-гептан. Продукты окисления CH₄ в CD₃COOD/D₂O анализировали методом ПМР на приборах АС-200 Р Брукер, 200 МГц – ¹H и БС 587 А, Тесла, 80 МГц – ¹H. Для количественных измерений в качестве внутреннего стандарта использовалась примесь CHD₂COOD в CD₃COOD.

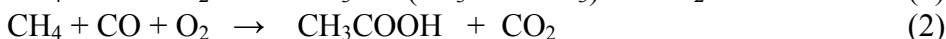
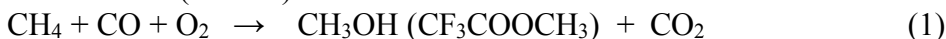
Исходное соотношение CH₄/CD₄ определяли методом масс-спектрометрии на приборе МИ–1201, натекатель – игольчатый вентиль, давление в форбаллоне 10¹ тор, электронный удар 70 эВ, ток ионизации 0,2 мА. ГХ/МС эксперимент выполнен на приборе Automass 150 (Delsi-Nermag) с газо-жидкостным хроматографом DN200 (Delsi). Хроматографическая колонка CPSil 5 25 м × 0,15 мм, d_f = 1,2 мкм (Chrompack). Газ-

носитель – He, режим постоянного давления 1,2 бар, инжектор с делением потока 1:50, $T_{\text{инж}}=220^{\circ}\text{C}$, температурная программа колонки $T_{\text{нач}}=40^{\circ}\text{C}$ (4 мин), $T_{\text{кон}}=250^{\circ}\text{C}$ (4 мин), $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Режим ионизации – электронный удар 70 эВ, разрешение не менее 2.0 М (где $M=m/z$) в диапазоне m/z 18–131. Для анализа изотопного состава запись спектров осуществляли в режиме сканирования в диапазоне 15–100 m/z , время сканирования – 100 мс. Для обработки ГХ/МС-эксперимента использовали программные пакеты Lusy ver.2.0, AMDIS ver. 2.62. Для отбора пробы реакционный раствор помещали в пробирку, герметизированную мембраной, нагревали до $\sim 60^{\circ}\text{C}$ и отбирали газовую пробу над раствором хроматографическим шприцем, нагретым до $\sim 50^{\circ}\text{C}$. В хроматограф вводили 50 – 100 мкл газовой пробы.

Качественный и количественный анализ продуктов окисления осуществляли методом ЯМР ^1H с использованием внешнего стандарта (ДМСО в D_2O , капилляр) на приборах «А-С200 Р Брукер» (200 МГц) и «БС 587 А Тесла» (80 МГц), а также методами газовой хроматографии (хроматограф «Кристаллолюкс 4000М», снабженный колонками «Сепарон CHN» и «Сепарон SDA» с размерами 2 м × 3 мм × 0.125–0.200 мм) и хромато-масс-спектрометрии (прибор «Automass 150», снабженный колонкой CP-Sil с размерами 25 м × 0.15 мм × 1.2мкм).

1. Окисление алканов.

В окислительной функционализации алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$ под действием O_2 и CO изучены каталитические системы, содержащие галогениды Rh, Pd и Pt и соединения Cu. В среде водной трифторуксусной кислоты метан превращается в соответствии с уравнениями 1–3 (табл. 1).



Окисление алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$ идет не только по связям C–H, но и с разрывом связей C–C, что на примере пропана показано в схеме 1.

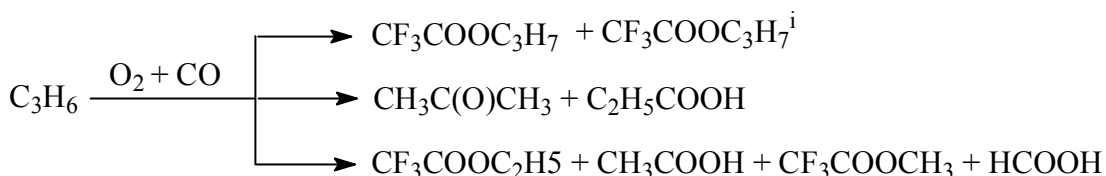


Схема 1.

В отличие от родий-содержащей каталитической системы для действия каталитических систем, содержащих хлориды Pd и Pt, необходимо вводить трудноокисляемые лиганды, такие как α, α' -дипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (phen). При этом Pd-содержащие системы были стабильны при $< 85^{\circ}\text{C}$, а Pt-содержащие всё же частично подвергались восстановительной деструкции до металлической Pt. Каталитическая активность систем Pd(II)–bipy и Pd(II)–phen была примерно одинакова (табл. 1).

Продукт окисления метана – метанол в условиях реакции превращается в муравьиную кислоту, которая достаточно устойчива и накапливается в реакционных растворах. Скорость окисления метилтрифторацетата существенно ниже, так как этерификация в значительной мере защищает метанол от дальнейшего окисления. Кроме того, в отсутствие алканов HCOOH и As_4OCH_3 не обнаружены, и можно утверждать, что они являются продуктами окисления алканов.

Таблица 1. Окислительная функционализация метана в присутствии Rh, Pd и Pt-содержащих каталитических систем. $P_{\text{CH}_4}=6.0$ МПа, $P_{\text{O}_2}=0.56$ МПа, $P_{\text{CO}}=1.6$ МПа, 80°C , $m_{\text{H}_2\text{O}}=0.6$, $\text{Cu}(\text{OAc}_f)_2=5 \cdot 10^{-2}$ М, 2 часа.

Каталитическая система			Продукты, $\text{M} \cdot 10^3$		
Соединение платинового металла, ($\text{M} \cdot 10^3$)	Лиганд ($\text{M} \cdot 10^3$)	NaCl $\text{M} \cdot 10^3$	CH_3OAc_f	HCOOH	CH_3COOH
RhCl ₃ (2.5)	—	7.5	102	40	30
Na ₂ PdCl ₄ (5.0)	bipy (5.0)	—	71	20	следы
Na ₂ PdCl ₄ (5.0)	phen (5.0)	—	66	20	следы
Na ₂ PtCl ₄ (5.0) ^{a)}	bipy (5.0)	—	23	10	следы
Na ₂ PtCl ₄ (5.0) ^{a)}	phen (5.0)	—	21	10	следы

a) Наблюдалось выпадение металлической Pt.

Таблица 2. Окисление этана в присутствии Rh- и Pd-содержащих систем. Конденсировалось 12 ммоль этана. $P_{\text{гелий}}=3.6$ МПа, $P_{\text{O}_2}=0.8$ МПа, $P_{\text{CO}}=1.6$ МПа, 80°C , $m_{\text{H}_2\text{O}}=0.5$, $\text{Cu}(\text{OAc}_f)_2=5 \cdot 10^{-2}$ М, 2 часа.

№	Соединение платинового металла ($\text{M} \cdot 10^3$)	Лиганд ($\text{M} \cdot 10^3$)	NaCl ($\text{M} \cdot 10^3$)	Продукты, $\text{M} \cdot 10^3$		
				MeOAc _f	EtOAc _f	AcOH
1	RhCl ₃ (2.5)	—	7.5	120	53	10
2	Na ₂ PdCl ₄ (5.0)	bipy (5.0)	—	35	11	2

Качественный состав продуктов окисления алканов во всех исследованных каталитических системах одинаков, однако выход в присутствии соединений Rh(III) выше. Соотношение между продуктами окисления алканов с сохранением углеродной цепи и продуктами окислительной деструкции зависит от длины и разветвленности углеродной цепи углеводорода. Так, при окислении этана (табл. 2) в реакционных растворах преобладают продукты гидроксирования – этанол и этилтрифторацетат, а также продукт более глубокого окисления этана – уксусная кислота. Содержание метилтрифторацетата существенно ниже, чем указанных оксигенатов. В продуктах окисления пропана (табл. 3) также доминируют кислородсодержащие соединения с тремя атомами углерода в цепи – пропиловый и изопропиловый спирты, их сложные эфиры, а также ацетон и пропионовая кислота.

Продуктов окислительной деструкции – метил- и этилтрифторацетата и уксусной кислоты, – значительно меньше. При окислении н-бутана выход этилтрифторацетата, метилтрифторацетата и других продуктов окислительной деструкции существенно превышает количество оксигенатов без разрыва связи C-C – бутиловых эфиров трифторуксусной кислоты и метилэтилкетона (табл. 4). В реакционных растворах окисления изобутана обнаружены лишь небольшие количества изобутилтрифторацетата, остальные компоненты представляют собой продукты окислительной деструкции, главным образом, метил- и изопропилтрифторацетат.

Таблица 3. Окисление пропана в присутствии Rh и Pd-содержащих каталитических систем. Конденсировалось 12 ммоль пропана. $P_{\text{гелий}} = 3.6$ МПа, $P_{\text{O}_2} = 0.8$ МПа, $P_{\text{co}} = 1.6$ МПа, 80°C , $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$, 2 часа. $\text{Cu}(\text{OAc}_f)_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ М.

№	Соединение платинового металла, (М·10 ³)	Лиганд (М·10 ³)	NaCl М·10 ³	Продукты, М·10 ³					
				MeOAc _f	EtOAc _f	AcOH	Pr- <i>i</i> -OAc _f	PrOAc _f	CH ₃ C(O)CH ₃
1	RhCl ₃ (2.5)	–	7.5	65	130	20	560	310	200
2	Na ₂ PdCl ₄ (5.0)	bipy (5.0)	–	35	27		70	35	73
3	K ₂ PdBr ₄ (5.0)	bipy (5.0)	–	следы	следы	следы	10	следы	30
4	PdBr ₂ (5.0)	bipy (5.0)	–	следы	следы	следы	10	<10	40

Таблица 4. Окисление н-бутана. Конденсировалось 12 ммоль н-бутана. $P_{\text{гелий}} = 3.6$ МПа, $P_{\text{O}_2} = 0.8$ МПа, $P_{\text{co}} = 1.6$ МПа. 80°C , $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$, 2 часа, 80°C $\text{Cu}(\text{OAc}_f)_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ М.

№	Каталитическая система			Продукты, М·10 ³						
	Соединение платинового металла (М·10 ³)	Лиганд (М·10 ³)	NaCl (М·10 ³)	MeOAc _f	EtOAc _f	n-PrOAc _f	n-BuOAc _f	CH ₃ C(O)C ₂ H ₅	n-BuOAc _f	CH ₃ COOH
1	RhCl ₃ (2.5)	–	7.5	150	90	10	15	10	15	90
2	Na ₂ PdCl ₄ (5.0)	bipy (5.0)	–	15	11	8	5	7	4	19
3	PdBr ₂ (5.0)	bipy (5.0)	–	12	7	3	1	9	2	20

Кроме того, при окислении всех алканов образуется значительное количество муравьиной кислоты.

Нельзя исключить, что окисление алканов с разрывом связей С–С протекает по механизму передачи катион-радикала O^+ от активного окислителя на субстрат [7, 9]. В пользу участия радикальных частиц в окислении алканов в Rh–медь–хлоридной системе свидетельствуют приблизительно одинаковые выходы $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ и $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ при окислении пропана, и $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ и $\text{CF}_3\text{COO-}i\text{-C}_3\text{H}_7$ при окислении изобутана. Окислительная деструкция алканов может начинаться также с гидроксирования алкана, т.е. с образования первичных и вторичных спиртов (в случае пропана – н-пропанола и изопропанола (Схема 2), которые, как установлено, далее превращаются в кислоты и кетоны. Эти соединения способны окисляться с расщеплением связей С–С в тех же условиях и до тех же продуктов, что и алканы (табл. 5).

Образование уксусной кислоты и метанола при окислении н-пропана может протекать через продукт окисления изопропанола – ацетон, – по реакции Байера-

Виллигера (Схема 2, маршрут А) с участием пероксида водорода, возникающего по реакции 4 при окислении СО.

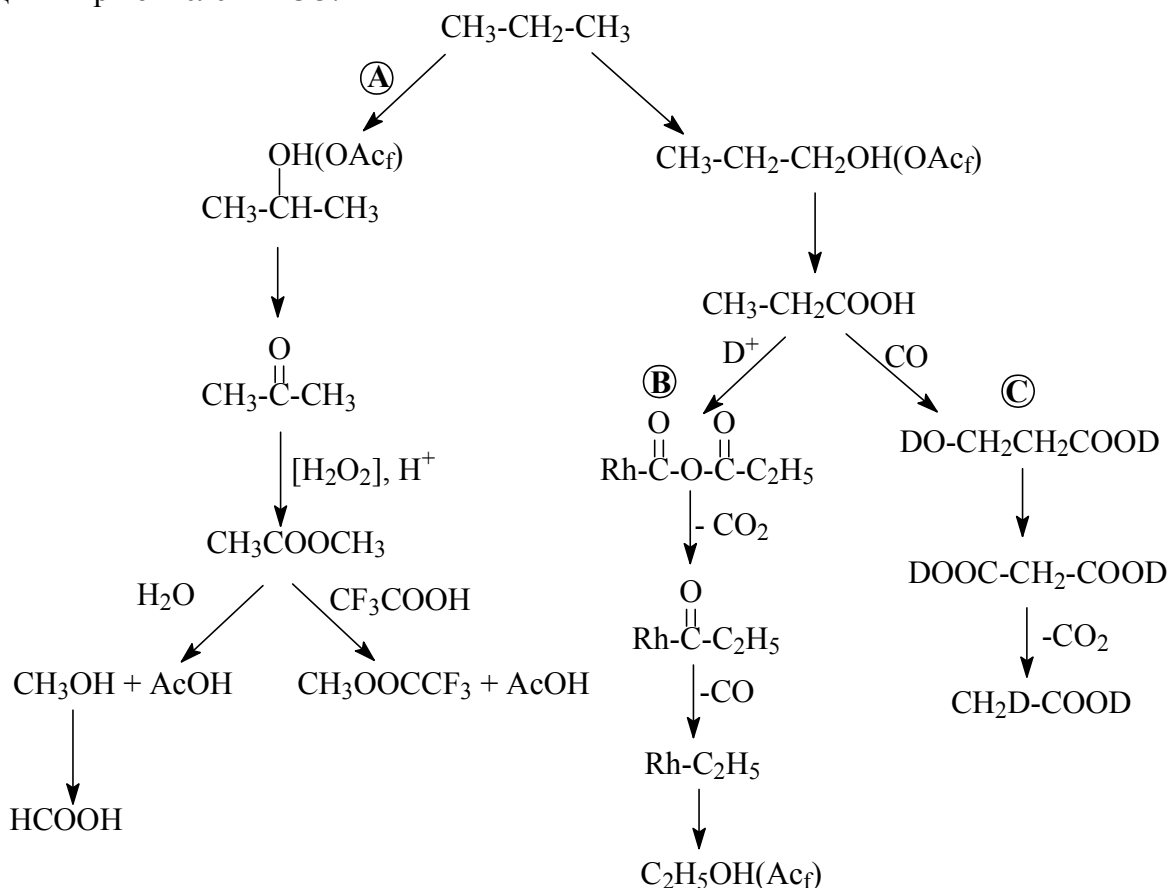


Схема 2. Направления окисления пропана в каталитической системе $\text{RhCl}_3/\text{Cu(II)}/\text{Cl}^-$ под действием CO и O_2

Н-пропанол в условиях реакции окисляется до пропионовой кислоты, которая далее претерпевает превращение по двум направлениям – до этанола и до уксусной кислоты. Превращение пропионовой кислоты в этанол (этилтрифторацетат), согласно данным [18], включает внедрение CO по связи родий–пропионат и последующее декарбонилирование (Схема. 2, маршрут В). После декарбонилирования образующегося пропионильного комплекса в этильный, гидролиз (ацидолиз) последнего приводит к этанолу (этилтрифторацетату).

Таблица 5. Окисление соединений, являющихся промежуточными продуктами при окислении пропана (условия – как в табл.3, п.1), $\text{RhCl}_3 = 2.5 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Cu(OAc}_f)_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ М.

№	Субстрат, (М)	Продукты, $\text{M} \cdot 10^3$				
		Ac_fOCH_3	$\text{Ac}_f\text{OC}_2\text{H}_5$	AcOH	ацетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
1	н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}^{\text{a}}$ (1.06)	40	30	80	–	10
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (1.04)	30	10	40	–	
3	і- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}^{\text{b}}$ (0.99)	50	–	–	230	–
4	Ацетон (0.98)	30	–	250		–
5	CH_3COOH (0.98)	20	–		–	–

При окислении пропионовой кислоты в среде $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{D}_2\text{O}$ дейтерозамещенный по этильной группе этанол не обнаружен, что не противоречит предложенному механизму. Аналогичным образом образуется метанол (метилтрифторацетат) при окислении уксусной кислоты.

Окисление пропионовой кислоты в растворах $\text{Ac}_2\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$ приводит к дейтерозамещенной по метильной группе уксусной кислоте (рис. 1). Поскольку в исследуемых окислительных системах не происходит дейтериеводородный обмен атома водорода алкильных фрагментов со средой, возможный путь вхождения дейтерия в метильную группу уксусной кислоты – окисление пропионовой кислоты до 3-оксиуксусной и затем до малоновой кислоты. Декарбоксилирование дейтерированной малоновой кислоты $\text{DOOCH}_2\text{COOD}$ приводит к CH_2DCOOD (Схема. 2, маршрут С)¹.

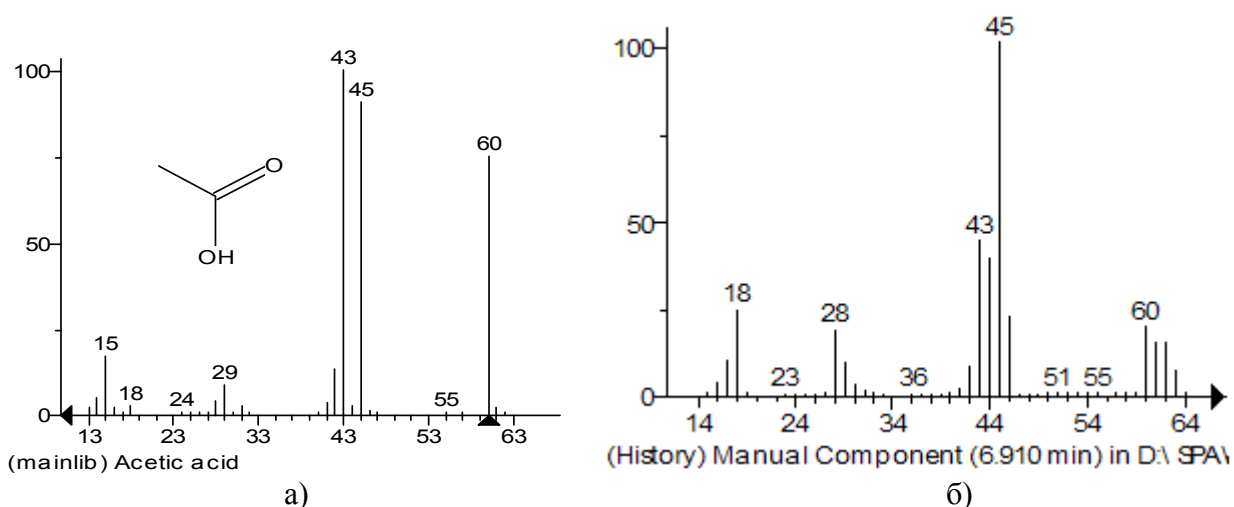


Рис. 1. а) Масс-спектр уксусной кислоты; б) Усредненный по хроматографическому пику масс-спектр уксусной кислоты из реакционных растворов окисления n-пропана в среде $\text{Ac}_2\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$.

Таким образом, возможны как минимум два механизма превращения алканов по связям С–С: механизм с промежуточным образованием катион-радикалов алканов и механизм последовательного окисления через спирты, кетоны, кислоты.

2. Окисление уксусной и пропионовой кислот.

Одна из задач, стоящих перед химиками при переработке биомассы – удаление карбоксильной группы из жирных кислот липидов, – может быть решена путем декарбонилирования кислоты и последующей дегидратации спирта [19]. В настоящей работе впервые обнаружено, что при совместном окислении карбоновых кислот и CO в присутствии родиевого катализатора в мягких условиях² происходит окислительное декарбонилирование уксусной и пропионовой кислот до метанола (метилацетата) и этанола (этилпропионата) соответственно. Обнаружено также необычное замещение атома водорода на дейтерий в алкильной части молекул продуктов окислительного декарбонилирования пропионовой кислоты.

Окисление CH_4 в системе $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{СГ}$ в растворе CF_3COOH приводит к образованию метанола (или трифторметилацетата) и муравьиной кислоты [14,15]. Замена растворителя на водный раствор уксусной кислоты (как с добавками, так и без добавок

¹ Образование CHD_2COOD можно объяснить дейтерообменом протона метиленовой группы малоновой кислоты со средой.

² При температуре 95°C , в отличие от декарбонилирования, например, стеариновой кислоты протекающей на родиевых катализаторах при $240\text{--}280^\circ\text{C}$ [Foglia T.A. and Bart P.A., J. Am. Oil Chem. Soc., 1976, V. 53, № 126 P. 737-741]

серной кислоты³) приводит не только к окислению метана, но неожиданно и к декарбонилированию уксусной кислоты по реакции (1)

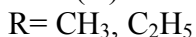


Свободные радикалы не вносят существенного вклада в окисление метана в условиях наших опытов [17].

Метилацетат каталитически⁴ образуется как в присутствии метана, так и в его отсутствие, т.е. метан – не единственный источник метанола и его сложного эфира. По крайней мере, часть этих продуктов возникает из компонента растворителя – уксусной кислоты. В отсутствие CO ни метан, ни кислота не вступают в реакции.

В подкисленном серной кислотой водном растворе пропионовой кислоты как в присутствии, так и в отсутствие метана в каталитической системе $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{I,II}}/\text{Cl}^-$ идентифицированы метилпропионат, этилпропионат, этилхлорид, уксусная и муравьиная кислоты. При замене метана на гелий метилпропионат и этилпропионат образуются практически в том же соотношении.

При проведении реакции в атмосфере He, He + O₂ или He + CO никаких превращений уксусной или пропионовой кислот не наблюдается. Таким образом, необходимым условием для протекания декарбонилирования исследуемых карбоновых кислот (реакция 2) является присутствие как CO, так и O₂.



Добавки серной кислоты, понижая вероятность нуклеофильной атаки воды или концентрацию оксокомплексов родия или меди, увеличивают выход продуктов декарбонилирования. Аналогично, протонирование координированной гидроксильной группы в π-комплексе палладия приводило к торможению кислотой окисления олефинов [20]. Повышение концентрации воды не только способствует окислению CO (реакция 6),



но и уменьшает выход продуктов декарбонилирования пропионовой кислоты – этанола и этилпропионата. Косвенно это подтверждает существование общего промежуточного продукта в реакциях окислительного декарбонилирования карбоновых кислот и окисления CO.

Окисление CD₄ в пропионовой кислоте (с добавками и без добавок серной кислоты) не приводит к образованию дейтерированных продуктов⁵. Таким образом, метан не принимает участия в образовании метилпропионата, т.е. в растворах пропионовой кислоты (в отличие от уксусной) окисление метана не происходит.

Все идентифицированные продукты с углеродной цепью, укороченной по сравнению с пропионовой кислотой, возникают при ее окислительном декарбонилировании, однако уксусная кислота не образуется в последовательных превращениях $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, поскольку совместное окисление пропионовой кислоты и C₂D₅OD не приводит к образованию CD₃COOH.

В продуктах окисления пропионовой кислоты в дейтерированном растворителе⁶ (рис. 2) найдены дейтерозамещенные уксусные кислоты, содержащие один и два атома D в метильной группе. Об этом свидетельствуют сигналы с m/z 62 (CH₂D⁺COOD или CHD₂COOH) и 63 (CHD₂COOD или CD₃COOH), соизмеримые по интенсивности с сигналом молекулярного иона уксусной кислоты (m/z 60) в усредненном по

³ Серную кислоту вносили в раствор в некоторых опытах с уксусной и пропионовой кислотами с целью повышения кислотности до уровня CF₃COOH.

⁴ Количество найденного метилацетата не менее чем на порядок превышает количество загруженного катализатора (родий). В реакции CD₄ в среде CH₃COOH/H₂O обнаруживается CH₃COO CD₃.

⁵ Использованные в работе аналитические методики позволили бы определять дейтерированный метилпропионат в концентрации до 10⁻³ M.

⁶ ([D₂SO₄]=0.2M, [D₂O] = 7.0 M, [RhCl₃] = 2.5·10⁻³ моль·л⁻¹, [Cu^I]=5.0·10⁻² моль·л⁻¹, [NaCl]= 7.5·10⁻³ моль·л⁻¹, O₂=0.56 МПа, He = 6 МПа, CO = 1.84 МПа, 2ч, T = 95°C

хроматографическому пику масс-спектре⁷. Кроме того, интенсивности сигналов m/z 44 (CO_2 и CH_2DCO) и m/z 45 (COOH и CHD_2COO) в масс-спектре уксусной кислоты, полученной при окислении пропионовой, существенно выше, чем интенсивности тех же сигналов в эталонном спектре CH_3COOH (рис. 3, А).

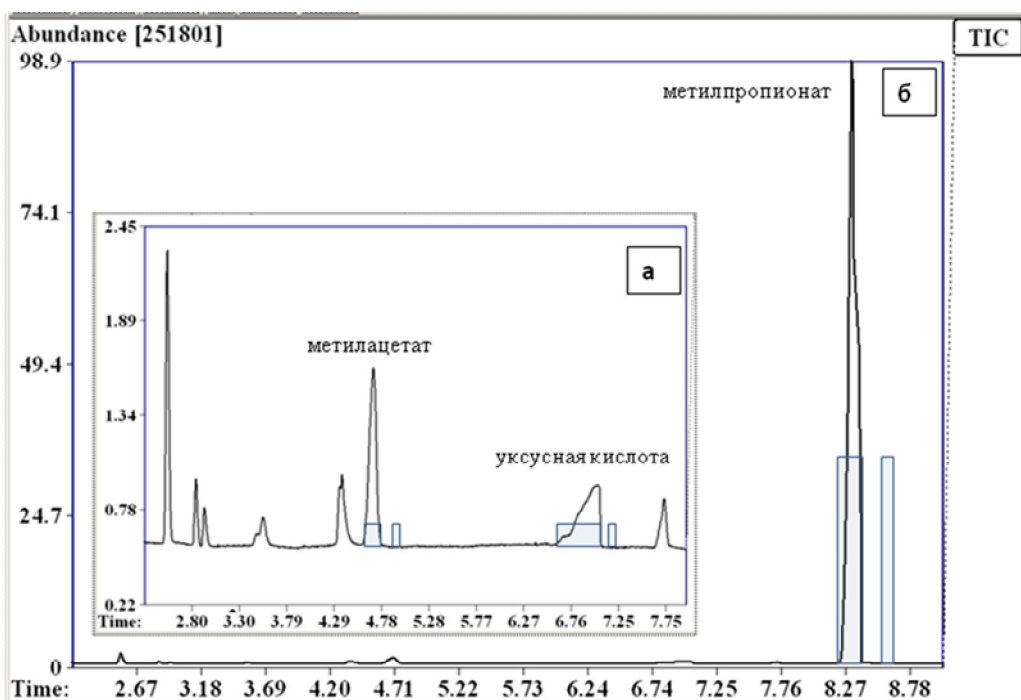


Рис. 2. Хроматограмма продуктов окисления пропионовой кислоты в дейтерированной среде (условия см. сноску 6).

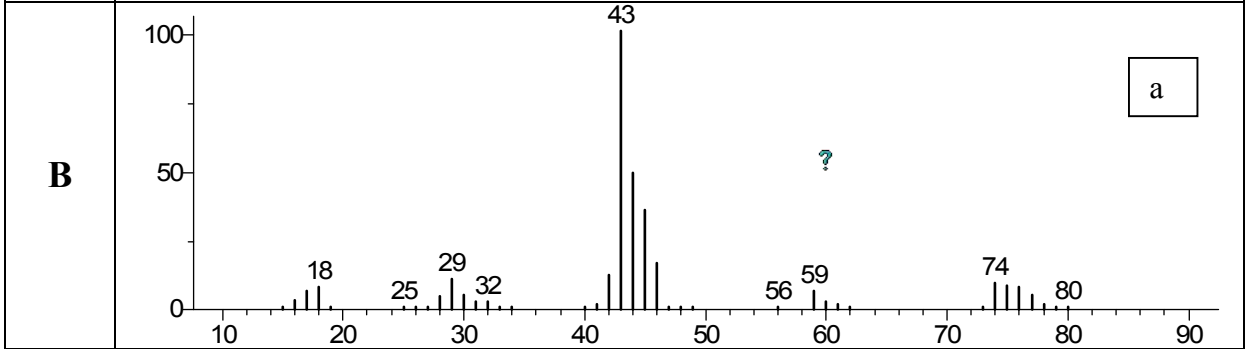
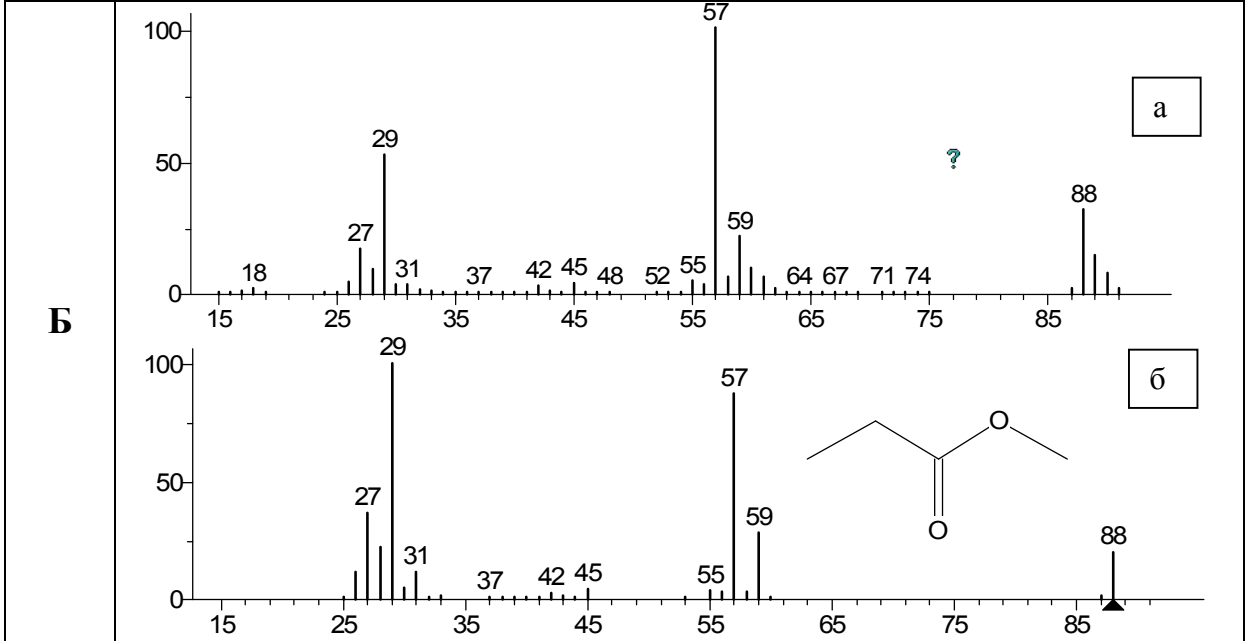
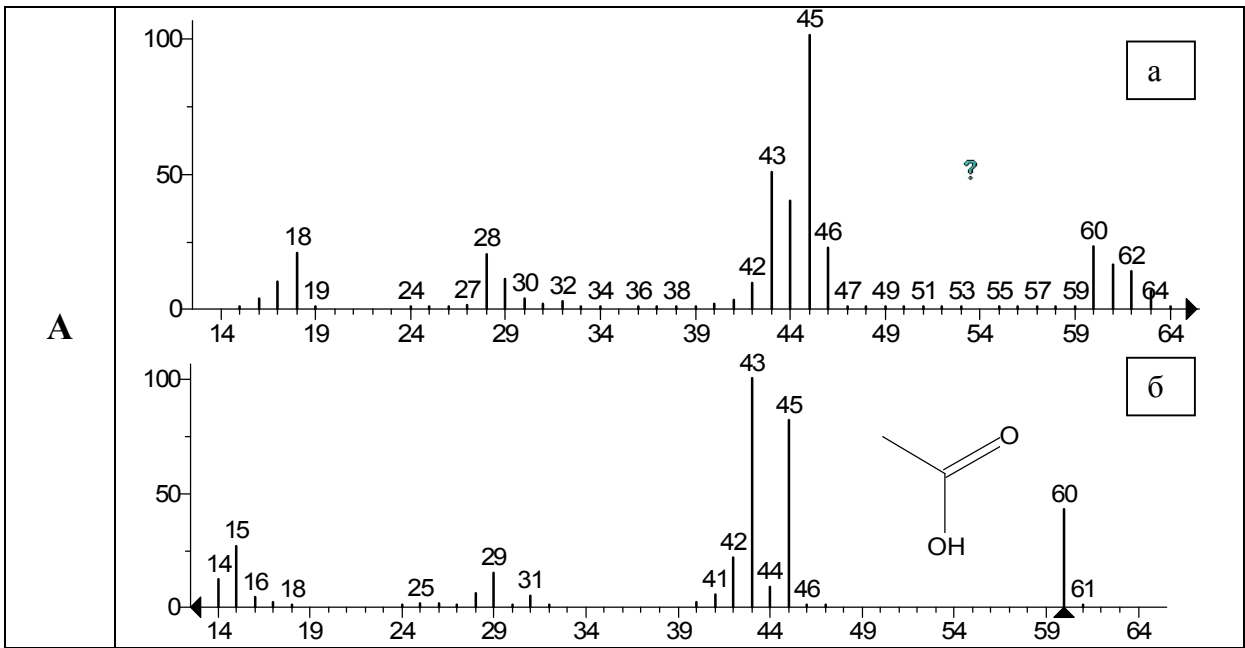
Кластер молекулярного иона метилпропионата, обнаруженного в продуктах реакции, состоит из ионов с m/z 88, 89 и 90 с соизмеримой интенсивностью. В области m/z 29-32 (осколочный ион C_2H_5^+) спектр продукта реакции практически совпадает с табличным спектром метилпропионата (рис. 3, Б). Оба этих факта указывают, что различающиеся по глубине дейтерирования метилпропионаты содержат атомы дейтерия только в метоксигруппе.

В масс-спектре метилацетата, обнаруженного в продуктах окисления пропионовой кислоты, в кластере ацетильного иона присутствуют ионы m/z 43, 44, 45 и 46, указывая на дейтерирование ацетильного фрагмента молекулы сложного эфира. В кластере молекулярного иона присутствуют ионы от M^+ до $(M+6)^+$, что указывает на наличие атомов D как в ацетильной, так и в метоксигруппе молекулы (рис. 3, В).

В отсутствие кислорода на дейтерий обменивается только атом водорода карбоксильной группы уксусной и пропионовой кислот. H-D обмен во внесенных в раствор метилацетате и метилпропионате не наблюдается. Все эти факты позволяют утверждать, что в дейтерированном растворителе дейтерозамещенные уксусные кислоты образуются при окислении пропионовой кислоты, затрагивающем метильные группы.

Наличие в продуктах реакции дейтерозамещенных по метоксигруппе метилпропионатов наводит на мысль, что дейтерозамещенные метанола образуются в результате окислительного декарбонилирования дейтерозамещенных по метильной группе уксусных кислот с участием CO и O_2 .

⁷ В каждой точке (с частотой $\sim 5 \text{ c}^{-1}$) выбранной области хроматограммы получали масс-спектр. Итоговый масс-спектр является средневзвешенным.



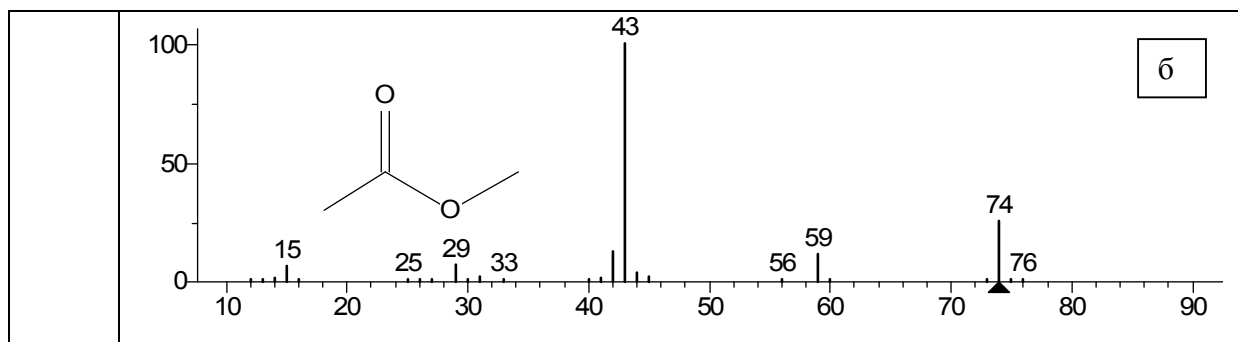


Рис. 3. Хроматомасс-спектры продуктов окисления пропионовой кислоты в дейтерированной среде (условия см. сноску 6): А – масс-спектр хроматографического пика уксусной кислоты из опыта (а) и эталонный спектр уксусной кислоты (б); Б – масс-спектр хроматографического пика метилпропионата из опыта (а) и эталонный спектр метилпропионата (б); В – масс-спектр хроматографического пика метилацетата из опыта (а) и эталонный спектр метилацетата (б).

Если это предположение верно, то соотношение интенсивностей ионов, отвечающих DH_2CO^+ и H_3CO^+ в масс-спектре метилацетата должно совпадать с соотношением интенсивностей ионов $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{D}^+$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3^+$ в усредненном масс-спектре метилпропионата⁸. В эксперименте получено $I_{\text{DH}_2\text{CO}^+}/I_{\text{H}_3\text{CO}^+}=0,48$ и $I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{D}^+}/I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3^+}=0,46$.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что при совместном окислении карбоновых кислот и СО в присутствии родиевого катализатора происходит окислительное декарбонилирование уксусной и пропионовой кислот до метанола (метилацетата) и этанола (этилпропионата) соответственно. Обнаружено также неожиданное замещение атома водорода на дейтерий в алкильной части молекул продуктов окислительного декарбонилирования пропионовой кислоты. Пропионовая кислота, метильная группа которой отдалена от электроноакцепторной карбоксильной, ведет себя подобно насыщенному углеводороду и составляет конкуренцию малорастворимому метану в реакции с активным интермедиатом. Образование дейтерозамещенных продуктов с укороченной по сравнению с исходной кислотой углеродной цепью связано с окислением метильной группы. В отличие от пропионовой, уксусная кислота вступает только в реакцию окислительного декарбонилирования и не блокирует окисление метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00387) и Программы Президента для поддержки ведущих научных школ России (грант НШ 65264.2010.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995, 399 с.
2. Моисеев И.И. Кинетика и катализ. 2001, т. 42. № 1. стр. 5
3. Sen A. Acc. Chem. Res. 1998. vol. 31.p. 550.
4. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Нефтехимия. 2000, т. 40, № 1, стр. 3.
5. Grabtree R.H. J. Chem. Soc. Chem. Dalton Trans. 2001, p. 2437.
6. Чепайкин Е.Г. Кинетика и катализ. 2004, т. 45, № 3, стр. 331.
7. Stolyarov I.P., Vargaftik M.N., Shishkin D.I., Moiseev I.I. J.Chem. Soc. Chem. Com. 1991, № 14, p. 938

⁸ Для ди- и тридейтерозамещенных сложных эфиров сравнивать соотношения интенсивностей ионов некорректно из-за кинетического изотопного эффекта образования метоксигруппы.

8. Lin M., Hogan T., Sen A. J. Amer. Chem. Soc. 1996, vol. 118, No 19, p. 4574
9. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Кинетика и катализ. 2004, т. 45, № 1, стр. 45.
10. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998, стр.162, 185.
11. Shilov A.E. Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions. N.Y.: CRS Press. 1997, 302 p.
12. Чепайкин Е.Г., Бойко Г.Н., Безрученко А.П., Лещева А.А., Григорян Э.А. ДАН. 1997, т. 353, № 2, стр. 217
13. Cheraikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Boyko G.N., Kuzmenkov I.V., Grigoryan E.H., Shilov A.E. J. Mol.Cat. A, Chemical. 2001, vol. 169, Nos.1–2, p. 89
14. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А., Григорян Э.А. ДАН, 2000, т. 373, № 1, стр. 66.
15. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н. Лещева А.А. Кинетика и катализ, 2002, т. 43, № 4, стр. 550.
16. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н, Лещева А.А. Нефтехимия. 2003, т. 43, № 6, стр. 434
17. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н, Гехман А.Е., Моисеев И.И. Кинетика и катализ, 2006, т. 47, № 1, стр. 16
18. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Гентош О.И.и др. ДАН, 1977, т. 237, стр. 645
19. M.Stöcker, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 9200
20. Моисеев И.И. □-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. Москва, Наука, 1979, 240 стр.

СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПЛОСКОГО ФРОНТА РЕАКЦИИ ПРИ ВСТРЕЧНОМ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ

А.П. Алдушин, Б.Ш.Браверман

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Фильтрационное горение (ФГ) охватывает широкий класс процессов распространения волн экзотермического взаимодействия горючей компоненты пористой среды с фильтрующимся окислителем. В зависимости от направления движения фронта реакции по отношению к потоку газа различают спутное и встречное горение. При спутном горении фронт реакции движется в направлении потока, при встречном горении – навстречу фильтрующемуся газу. В работах [1,2] сообщалось о неустойчивости плоской волны спутного ФГ при увеличении поперечного размера реактора. Развитие неустойчивости приводит к фингер – образной структуре фронта реакции. Результатом структурирования фронта является неполное выгорание пористой среды.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования устойчивости волны реакции при встречном ФГ. В качестве объекта исследования был выбран процесс распространения волны тления в опилках насыпной плотности с размером частиц 2 – 2.5 мм, продуваемых потоком воздуха. Эксперименты проводились в плоском прямоугольном канале при соотношениях толщины (δ), ширины (d) и длины (L), удовлетворяющих неравенству $\delta \ll d \ll L$. Для визуализации динамики распространения фронта стенки канала (шириной d и длиной L) изготавливались из кварцевого стекла. В исследованном диапазоне скоростей газа плоский фронт горения, охватывающий все сечение реактора, наблюдался в каналах с шириной $d \leq 3$ см. Характеристики плоской волны горения показаны на рисунках 1, 2.

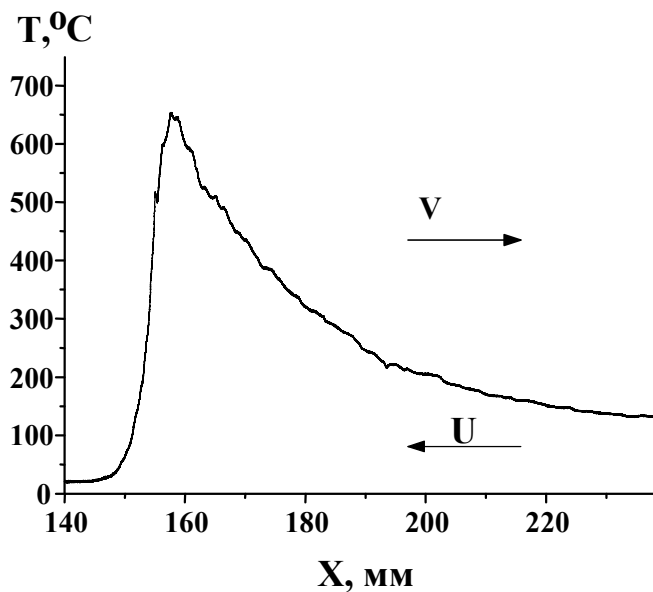


Рис. 1. Распределение температуры в горящем образце, ширина канала – 3 см, длина канала 63 см, толщина канала – 1,2 см, скорость потока – 36,3 см/с. V – направление потока воздуха, U – направление движения зоны горения.

Рисунок 1 иллюстрирует распределение температур в волне реакции полученное термопарными измерениями (хромель-алюмелевые термопары с толщиной спая 100 мкм), рисунок 2 показывает изменение максимальной температуры (T_{\max}) и скорости движения волны (U) в зависимости от скорости продува газа (V). Зависимости $T_{\max}(V)$ и $U(V)$ имеют характерный для встречного горения максимум, разделяющий фильтрационный и кинетический режимы распространения фронта реакции. При низких значениях V скорость распространения фронта U лимитируется фильтрацией окислителя и увеличивается с ростом V .

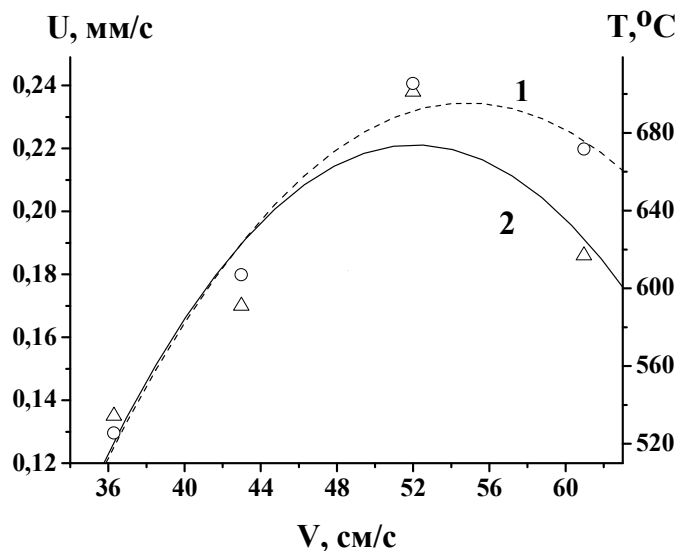


Рис. 2. Зависимости 1 - максимальной температуры T - \circ - (----) и 2 - скорости распространения фронта горения U - \triangle - (—) от скорости встречного потока воздуха – V . Ширина канала 3 см, длина канала 63 см, толщина канала – 1,2 см.

При высокой скорости фильтрации реакция не успевает перерабатывать поступающий окислитель и продуваемый избыточный газ понижает температуру во фронте горения и скорость волны. Увеличение потока выше критического значения приводит к потуханию.

Теоретический анализ устойчивости волн ФГ выполнен в работе [3]. Было показано, что в гидродинамическом приближении, предполагающем зону горения бесконечно тонкой, плоский фронт реакции может быть неустойчивым. Для спутной фронту фильтрации газа дестабилизирующими фронтом факторами являются повышенная по сравнению с исходной средой проницаемость продуктов сгорания и генерация газа при выгорании топлива. Для встречной волны ФГ увеличение проницаемости продуктов также дестабилизирует фронт, тогда как генерация газа оказывается стабилизирующим фактором. Горение опилок сопровождается значительным выгоранием пористой среды и, как следствие, сильным возрастанием проницаемости. Наряду с этим имеет место значительное образование газообразных продуктов, стабилизирующих фронт.

Результаты проведенного экспериментального исследования показывают, что для выбранного объекта эффект увеличения проницаемости оказывается доминирующим и в каналах с шириной значительно большей толщины зоны горения (условие справедливости гидродинамического приближения) плоский фронт встречного ФГ оказывается неустойчив. Рисунок 3 иллюстрирует конфигурацию фронта горения в каналах различной ширины d . При небольших значениях d , сравнимых с толщиной зоны горения после этапа зажигания формируется плоский фронт, распространяющийся с постоянной скоростью. Увеличение d выше критического значения приводит к изменению конфигурации фронта. Вместо плоской волны возникает искривленный фронт реакции, локализованный в некоторой части сечения канала и распространяющийся в виде пальца (finger). Подобная фингер-образная конфигурация фронта наблюдается при вытеснении сильновязкой жидкости маловязкой жидкостью (проблема Саффмана – Тэйлора [4]). Интенсивное изучение фингер – эффекта в гидродинамике привело к относительно полному пониманию явления, хотя некоторые вопросы остаются нерешенными.

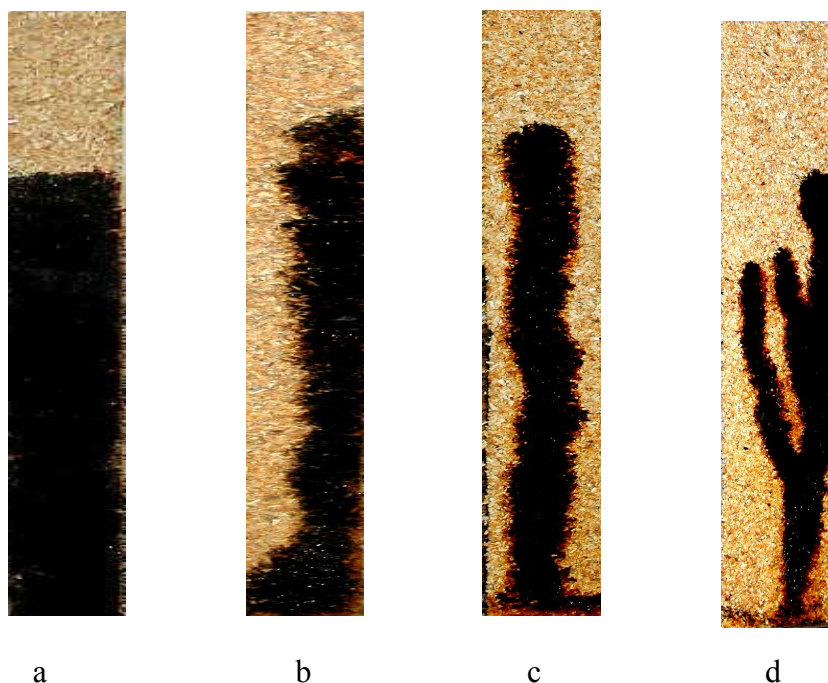


Рис. 3. Распространение волны встречного ФГ в каналах различной ширины (d). Длина канала 63 см, толщина 1.2 см: а) - $d = 3$ см, б) - $d = 4$ см, в) - $d = 6$ см, д) - $d = 10$ см.

На наш взгляд, обнаруженный в экспериментах фингер – эффект при горении имеет гидродинамическую природу, являясь следствием неустойчивости поля течения газа при

скачке проницаемости среды создаваемым фронтом горения. В этом заключается причина подобия фронтов горения и вытеснения вязкой жидкости. Наряду с подобием, следует отметить и различия в проявлении фингер-эффекта в двух случаях. Одним из них является возможность распространения фингера вдоль стенки канала (рис.3-б), что никогда не наблюдалось при вытеснении вязкой жидкости.

Изучение фингер – эффекта при горении представляет не только научный интерес, но и является исключительно важным в плане практического использования процессов ФГ. Как видно из рисунка 3 (b-d), распространение фронта горения в виде фингера оставляет несгоревшей значительную часть топлива, что является неприемлемым для применения процессов ФГ в технологических целях. В этой связи проблема подавления фингер-эффекта становится исключительно важной для возможности практического использования процессов ФГ, как в случае спутной, так и встречной фильтрации газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А.П., Браверман Б.Ш., XIV Симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов., Черногловка, 2008, с.11.
2. Aldushin A.P., Braverman B.Sh., Doklady Physical Chemistry, 2009, v.427, part 1, pp.125-128.
3. Aldushin A.P., Matkovsky B.J., Comb.Sci.& Tech.,1998, v.133, pp.76-90.
4. Saffman P.G., Taylor G.I., Proc. Roy. Soc., 1958, A245, pp. 312 – 329.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В БОГАТЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ С ПОМОЩЬЮ ПРИБЛИЖЕННО-АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Н.М.Рубцов, Б.С.Сеплярский

Третья премия на конкурсе научных работ ИСМАН-2010

Использование водорода в качестве горючего позволяет уменьшить загрязнения окружающей среды. Однако, широкое применение водородного топлива ограничено высокой взрывоопасностью его смесей с воздухом.

Одним из перспективных способов обеспечения безопасных условий производства, хранения и транспортировки водорода является использование малых количеств химически активных добавок (ингибиторов) [1-3]. В связи с этим весьма актуальным становится вопрос выявления основных параметров, ответственных за критические условия воспламенения и распространения водородного пламени в присутствии этих добавок.

Ранее [4,5] нами был предложен приближенный аналитический метод расчета скорости и пределов распространения пламени (ПРП) в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении в присутствии малой химически активной добавки - ингибитора. Показано, что этот метод, основанный на рассмотрении модели узкого фронта [6] с учетом гибели активных центров на ингибиторе в предпламенной зоне, позволяет качественно описать наблюдаемые на опыте закономерности горения водорода в присутствии ингибитора. Это - возникновение ПРП в отсутствие тепловых потерь в стенке реактора, зависимость ПРП от химической природы ингибитора.

Поскольку в линейной кинетической схеме горения водорода единственным фактором, обеспечивающим стационарное распространение зоны горения, является нелинейная зависимость скорости разветвления и, соответственно, скорости горения от

температуры, то возникновение ПРП при увеличении содержания активной добавки обусловлено гибелью активных центров в реакции с ингибитором, приводящий к снижению температуры горения. Наличие положительной обратной связи между скоростью горения и количеством гибнущих активных центров в реакции с ингибитором позволяет достигнуть ПРП при небольшом содержании ингибитора в смеси [4]. На основе разработанного подхода предложен механизм возникновения верхнего концентрационного ПРП в водородо – воздушных и водородо – кислородных смесях при атмосферном давлении [5], основанный на учете эффективных потерь тепла в реакции тримолекулярного обрыва цепей. С использованием приближенного аналитического метода, основанного на модели узкой реакционной зоны и учитывающего особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода, проведен расчет концентрации водорода на верхнем концентрационном ПРП при горении в воздухе и кислороде, которая оказалась в согласии с результатами экспериментальных исследований [5].

Целью настоящей работы является проверка предложенных в [4] теоретических представлений о механизме возникновения концентрационных пределов распространения пламени для богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых количеств химически активных добавок – ингибиторов при атмосферном давлении.

Применение метода узкой зоны [4] к ПРП богатых водородо-воздушных смесей в присутствии активной добавки приводит к уравнению для концентрационных ПРП:

$$\zeta \sqrt{1 + Z/M} \exp(\beta/\zeta) = 1$$

($\zeta = v_f^2/v^2$, $Z = k_5 In_0/k_{11}H_m$, v_f и v – нормальные скорости распространения пламени в присутствии и в отсутствие ингибитора соответственно, k_5 – константа скорости реакции атомов водорода с ингибитором, k_{11} – константа скорости реакции обрыва $H + H + M$, In_0 – исходная концентрация ингибитора, H_m – максимальная концентрация атомов водорода в зоне горения).

С учетом того, что содержание активной добавки In_0 невелико ($Z/M \ll 1$), получаем:

$$F(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1 \quad (1)$$

Уравнение (1) математически совпадает с соотношением, связывающим скорость горения с величиной тепловых потерь в стационарной волне горения [7-9]. Однако в данном случае потери тепла возникают из-за разности теплового эффекта основной реакции (Q) ккал/моль и количества тепла, выделяющегося при гибели активного центра (атома H) на ингибиторе (химические теплотери), которое в случае регенерации последнего [4] равно 44 ккал/моль. В выражении (1) величина β определяется уравнением (eq.18, [4]):

$$\beta = \frac{\lambda q k_5 O_{20} In_0 (3E + 4RT_b)}{2(NC_p^2 v^2 \rho^2 RT_b^2)}$$

Здесь λ - коэффициент теплопроводности газовой смеси; $q = (Q - 44)$ ккал/моль величина потерь энергии за счет гибели атома H на ингибиторе; Q – брутто тепловой эффект реакции окисления водорода; k_5 - эффективные значения констант скорости реакций атома водорода с молекулой соответствующего ингибитора; O_{20} , In_0 - значения концентраций кислорода и ингибитора в исходной смеси; E – энергия активации реакции разветвления; R – универсальная газовая постоянная; T_b , v – значения адиабатической температуры и нормальной скорости горения водородо – воздушных смесей в отсутствие ингибитора; v – нормальная скорость пламени, N – число Авагадро; C_p – теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность газовой смеси при начальной температуре. Принимая во внимание, что на ПРП $\beta = 1/e$ [7-9] ($e = 2,71828\dots$), а также то, что $E \gg RT_b$, получаем уравнение, связывающее значения концентраций ингибитора и кислорода на ПРП в богатой водородо-воздушной смеси (In_{0CR} и O_{20CR}):

$$1/e = \frac{3\lambda q k_5 O_{20CR} In_{0CR} E}{2(NC_p^2 v^2 \rho^2 RT_b^2)} \quad (2)$$

Выразим из (2) концентрацию активной химической добавки In_0 :

$$In_{0CR} = \frac{2}{3} \left(\frac{NeC_p^2 \rho^2 R}{\lambda q k_5 E} \right) \left(\frac{v^2 T_b^2}{O_{20CR}} \right) \quad (3)$$

В уравнении (3) индекс CR указывает, что значение величины берется на пределе распространения пламени. В соответствии с подходом, использованным при выводе соотношения (18) из [4], теплофизические и кинетические параметры, входящие в выражения (2)- (3), считаются постоянными. Поэтому из уравнения (3) следует, что в координатах $In_{0CR} - v^2 T_b^2 / O_{20CR}$ экспериментальные величины по измерению концентрационных ПРП в богатой водородо-воздушной смеси для разных содержаний одной и той же активной добавки должны давать прямую линию с положительным наклоном, проходящую через начало координат.

Для проверки полученного соотношения использовали данные работ [3,10,11] по влиянию добавок ингибиторов (углеводородов и спиртов) на концентрационные пределы распространения пламени водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении (рис 1,а и рис.2,а). Экспериментальные значения скорости распространения пламени v водородо-воздушных пламен брали из работы [12], в которой приведены данные нескольких групп авторов по определению v и кривая средних значений этой величины (Fig.5, [12]), которую использовали в расчетах. Величины адиабатической температуры горения для различных содержаний водорода в водородо-воздушных смесях брали из работы [13]. Отметим, что значения температуры T_b и нормальной скорости горения v , входящие в выражения (2)- (3) отвечают горению водородо-воздушных смесей при том же содержании кислорода, но в отсутствие ингибитора.

При расчетах по соотношению (3) использовали также следующие величины: $M = 750 \cdot 10^{-19} / T_b$ см⁻³ (атмосферное давление), $\rho = 10^{-3}$ г/см³ [14], $C_p = 2$ кал/г*град [14], $\square = 1000 \cdot 10^{-6}$ кал/см.с.град [14,15], $E = 16700$ кал/моль [16], $R = 2$ кал/моль*град, $O_{20} = 0.21 \cdot (1-fH_2) \cdot 750 \cdot 10^{-19} / T_b$, где fH_2 – мольная доля H₂ в смеси, $q = 70$ ккал/моль [4], $N = 6 \cdot 10^{23}$ молек/моль.

На рис.1,б и рис. 2,б приведены результаты по обработке экспериментальных данных [4, 10,11] в координатах $In_{0CR} - v^2 T_b^2 / O_{20CR}$ для ряда ингибиторов.

При построении расчетных прямых по уравнению (3) для соответствующих ингибиторов использовали следующие эффективные значения констант скорости реакций атома водорода с молекулой ингибитора: для трифторметана (CHF₃)- $0.1 \cdot 10^{-11}$ см³/молек.с, для тетрафтордибромэтана (C₂F₄Br₂) - $0.23 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с, для пропилена - $0.47 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с (рис.1,б), для этанола - $0.93 \cdot 10^{-12}$ см³/молек*с, для н-бутанола - $0.27 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с и для изопропанола - $0.45 \cdot 10^{-11}$ см³/молек.с (рис.2,б). Значения констант скорости реакций атома водорода с молекулой ингибитора выбирались таким образом, чтобы расчетные зависимости наилучшим образом совпадали с экспериментальными.

Как видно из рисунков 1,б и рис. 2,б, экспериментальные данные при небольших концентрациях ингибитора в водородо-воздушной смеси хорошо описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат для каждого ингибитора. Каждая прямая проводилась таким образом, чтобы она наилучшим образом совпадала с экспериментальными данными.

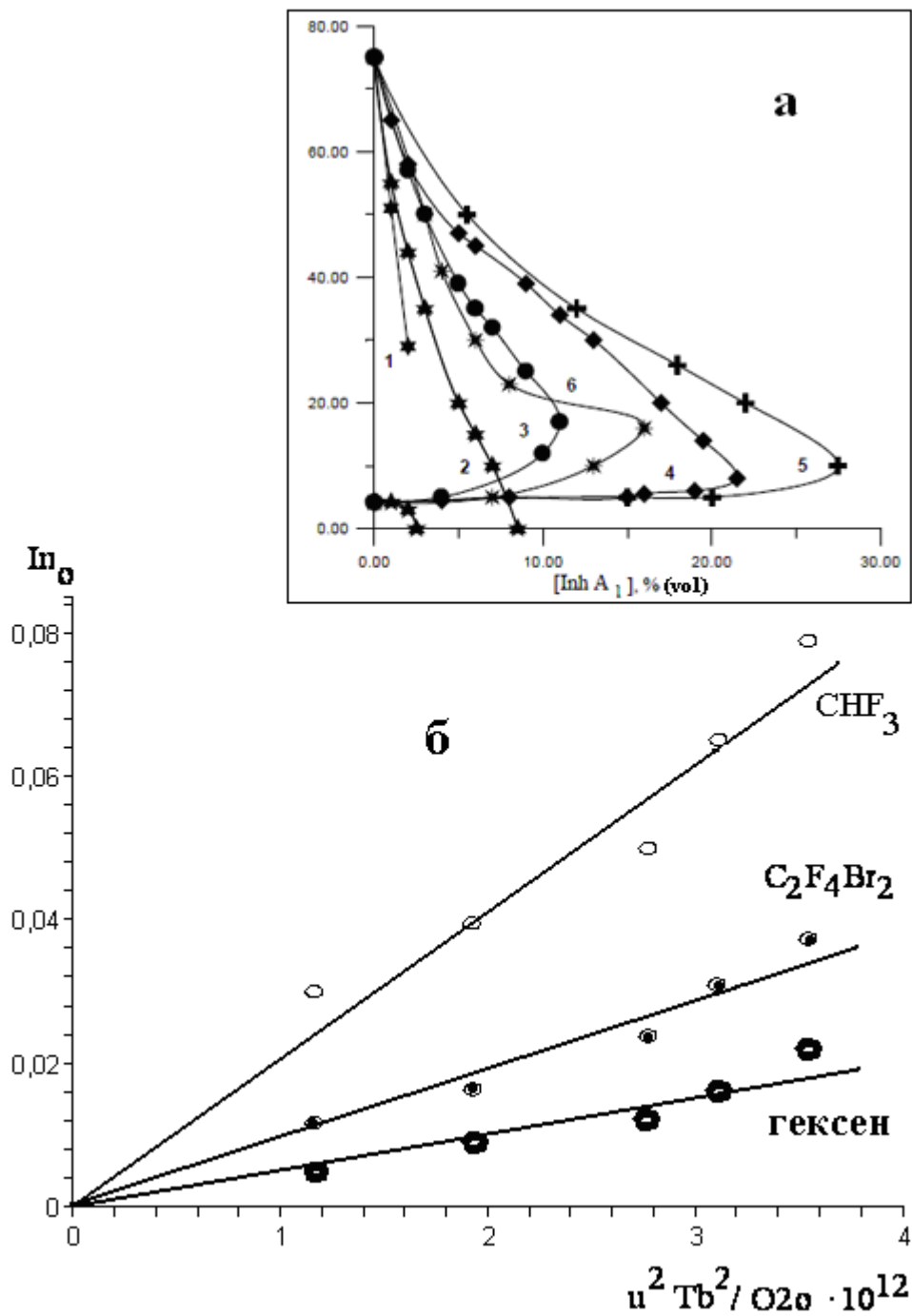


Рис. 1. Влияние различных ингибиторов на концентрационные пределы распространения водорода в воздухе: а) - экспериментальные данные [3]; справа от каждой кривой распространения пламени нет, слева – есть; 1 - Inh B; 2 - Inh A1; 3 - $C_2F_4Br_2$; 4 - NAFS-III – перфторбутан C_4F_{10} ; 5 - CHF_3 ; 6 - C_2F_5H ; б) – расчет данных Рис. 2 а по уравнению (3) для CHF_3 , $C_2F_4Br_2$ и Inh A1 (гексена).

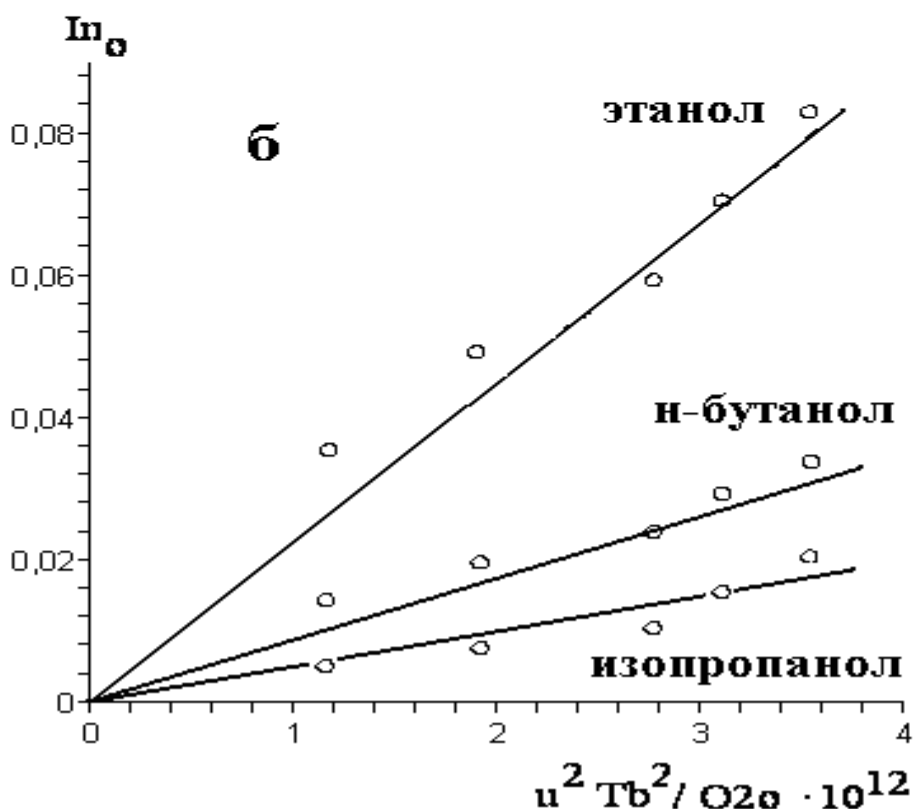
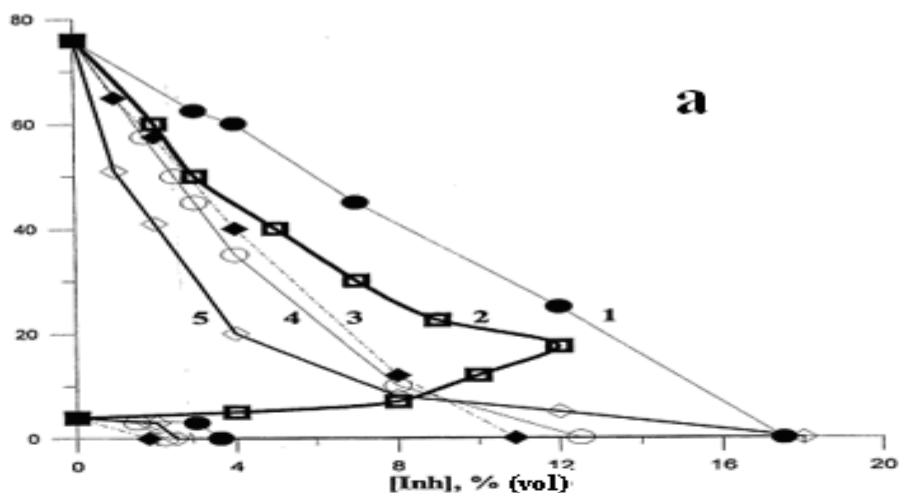


Рис. 2. Влияние спиртов и $C_2F_4Br_2$ на концентрационные пределы распространения пламени в смеси водород–воздух при атмосферном давлении: а) – экспериментальные данные [11,12]; справа от каждой кривой распространения пламени нет, слева – есть; 1 – этанол, 2 – $C_2F_4Br_2$, 3 – н-бутанол, 4 – изопропанол, 5 – 2 – пропанол; б) – расчет данных Рис. 2 а по уравнению (3) для этанола, н-бутанола и изопропанола.

Зная наклон соответствующих прямых, а также используя известные из литературы значения остальных величин, входящих в выражение (3), были определены эффективные значения константы скорости реакции атома водорода с молекулой соответствующего ингибитора (значения константы k_5 в выражении (3)): трифторметан (CHF_3)- $0.1 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с, тетрафтордибромэтан ($C_2F_4Br_2$) - $0.23 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с, пропилен - $0.47 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с (рис.1,б), этанол - $0.93 \cdot 10^{-12}$ см³/молек.с, н-бутанол - $0.27 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с и изопропанол - $0.45 \cdot 10^{-11}$ см³/молек*с (рис.2,б) .

Полученный результат свидетельствует о том, что основной реакцией обрыва реакционной цепи на ингибиторе действительно является реакция атома водорода с молекулой ингибитора [1]. В целом полученные результаты подтверждают изложенные в [4,5] представления о механизме возникновения концентрационных пределов распространения пламени для богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых количеств химически активных добавок – ингибиторов при атмосферном давлении.

То, что экспериментальные данные для каждого ингибитора при небольших концентрациях ингибитора в водородо-воздушной смеси в предложенных нами координатах хорошо описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат, может быть использовано для определения эффективных констант скоростей реакций атомов водорода с молекулами активной добавки непосредственно из опытов по распространению пламени. Затем эти данные могут быть применены для численного моделирования процессов распространения пламени в водородо-воздушных смесях в присутствии ингибитора.

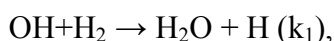
Особенно следует отметить тот факт, что значения эффективных констант скоростей реакции атома водорода с молекулами активной добавки k_5 , полученные с использованием данных рис.1,б и рис. 2,б хорошо коррелируют с литературными данными. Так, например, экспериментальные данные для ингибирования гексенем из [3] очень близки к опытным данным по ингибированию пропиленом из [4]. Для пропилена эффективная константа скорости k_5 , найденная по наклону соответствующей прямой рисунка 1б ($k_5 = 0.47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$), согласуется со значением k_5 , определенным в [17] методом пределов воспламенения и составляющим $(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \exp(-1500/T) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$. Поскольку в используемой модели узкой зоны считается, что действие химически активной добавки определяется обрывом реакционных цепей на молекулах добавки в предпламенной зоне, эффективные значения констант скоростей, определенные в настоящей работе, соответствуют температуре, близкой к $(T_0 + T_b)/2$. Отметим, что известные из литературы данные о значении константы скорости реакции $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$ существенно различаются между собой и находятся в диапазоне $2.17 \cdot 10^{-11} \exp(-820/T) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$ [18] - $7.67 \cdot 10^{-10} \exp(-2568/T) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$ [19]. Полученное нами эффективное значение константы k_5 находится ближе к значению, предлагаемому в [18].

Обратим внимание на то, что в соответствии с литературными данными для всех используемых в работах [3, 10,11] ингибиторов энергия активации константы скорости реакции атомов водорода с молекулами активной добавки много меньше энергии активации константы скорости реакции линейного разветвления [4]. Это позволяет в модели узкой зоны реакции считать k_5 не зависящей от температуры. Справедливость такого приближения подтверждается спрямлением экспериментальных данных в координатах $\ln_{0\text{CR}} - v^2 T_b^2 / O_{2\text{CR}}$. В этом приближении эффективность ингибитора определяется только величиной константы k_5 (см. выражение 3).

Из результатов следует, что метод узкой зоны [4-6] в применении к водородному пламени находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными. Полученное в работе аналитическое выражение для пределов по распространению пламени в водородо-воздушных смесях в присутствии малых количеств активных добавок позволяет легко оценить эффективность ингибирующей добавки как с использованием экспериментальных, так и литературных данных.

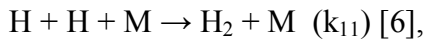
ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим простейший механизм окисления водорода [7,9], учитывая тримолекулярный обрыв цепей, обрыв на ингибиторе и пренебрегая скоростью зарождения цепей. В звеньях цепи окисления водорода



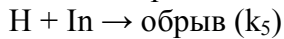


тепло не выделяется [6]. Теплота реакции выделяется при рекомбинации активных центров. В богатых смесях это атомы водорода, концентрации которых в несколько раз превышают концентрации атомов O и радикалов OH [9]:



где M – любая третья частица. При атмосферном давлении в богатых смесях роль реакции тримолекулярной рекомбинации $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (k_6), как и реакций с участием гидропероксидных радикалов невелика [9], $k_6M/k_2 \ll 1$.

Расчеты показывают также, что в богатых смесях в зоне разветвления скорость реакции атома водорода с молекулой ингибитора



невелика по сравнению со скоростью реакции разветвления. Также как и в [6] будем считать, что выделение тепла происходит в реакции $H + H + M \rightarrow H_2 + M$, а коэффициенты температуропроводности и диффузии равны $\chi = D_H = D_{O_2}$ (χ -коэффициент температуропроводности смеси, D_H -коэффициент диффузии атомов H, D_{O_2} -коэффициент диффузии молекулярного кислорода). В соответствии с приведенной кинетической схемой при условии стационарности по радикалам OH и атомам O [9] процесс распространения стационарной волны горения в системе координат, связанной с фронтом реакции, описывается следующей системой уравнений:

$$\lambda \frac{d^2 T_a(x)}{dx^2} - v \rho C_p \frac{dT_a(x)}{dx} + Q k_{11} H(x)^2 (M) = 0$$

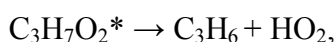
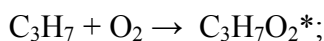
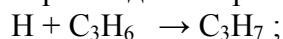
$$D_H \frac{d^2 H(x)}{dx^2} - v \rho \frac{dH(x)}{dx} + 2k_2 H(x) O_2(x) - k_{11} H(x)^2 (M) = 0 \quad (4)$$

$$D_{O_2} \frac{d^2 O_2(x)}{dx^2} - v \rho \frac{dO_2(x)}{dx} - k_2 H(x) O_2(x) = 0$$

$$x = -\infty, T = T_0, H(x) = 0, O_2(x) = O_{20}, x = +\infty, T = T_b, H(x) = 0, O_2(x) = 0$$

где Q – брутто тепловой эффект реакции; v – нормальная скорость пламени, ρ – плотность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, $H(x)$, $O_2(x)$ – концентрации атомов H и молекул O_2 , M – общее давление в Торр, умноженное на количество частиц в Торр ($\sim 10^{19}/T$). Схема (4) описывает горение богатых водородом смесей.

Как предложено в [20], взаимодействие атома H с молекулой непредельного углеводорода, например, пропилена, и последующая реакция радикала C_3H_7 с O_2 сопровождаются регенерацией ингибитора:



где значком $C_3H_7O_2^*$ - обозначен пероксидный радикал в возбужденном состоянии.

Соотношение сохранения энтальпии представляется при этом следующим образом [4]:

$$T(x) - T_0 + \frac{2Q}{C_p} (O_2(x) - O_{20}) + \frac{2Q}{C_p} H(x) = \text{const}; \quad T_b = T_0 + \frac{2Q}{C_p} (O_{20}) \quad (5)$$

Здесь T_b – адиабатическая температура горения, T_0 – начальная температура, O_{20} – начальная концентрация молекулярного кислорода.

Анализ сформулированной задачи будем проводить методом, предложенным в [6]. Положим, что O_2 , расходуется до конца в реакции разветвления. Эта реакция имеет значительную энергию активации и, следовательно, протекает в узкой зоне. Помещаем начало координат в эту зону. Тогда вне зоны реакции распределение кислорода имеет вид:

$$O_2(x) = O_{20}(1 - \exp(ux/D_{O_2})), \quad x < 0, \quad O_2(x) = 0, \quad x > 0 \quad (6)$$

Расходование O_2 приводит к образованию атомов Н. Вне узкой зоны разветвления атомы Н расходуются только в реакции рекомбинации, а в присутствии ингибитора – также в реакции с ингибитором. В силу того, что зоны разветвления и тепловыделения разнесены по координате [6], температура в зоне реакции T_1 ниже, чем T_b . Рассмотрим второе уравнение системы (4), описывающее распределение атомов водорода $H(x)$ в пламени. Поскольку зона разветвления является узкой, то по балансу O_2 :

$$v \rho O_{20} = \int k_2 H(x) O_2(x) dx$$

В приближении узкой зоны, согласно [6], можно положить $v \rho O_{20} \delta(x) = k_2 H(x) O_2(x)$, где $\delta(x)$ – функция Дирака. Пусть H_m есть максимальная концентрация $H(x)$, достигаемая при $x=0$. Будем рассматривать рекомбинацию в окрестности $x=0$, где $H(x) \approx H_m$, поэтому положим $k_{11} H(x)^2(M) \approx k_{11} H(x) H_m(M)$ [6]. В результате приходим к уравнению для $H(x)$:

$$D_H \frac{d^2 H(x)}{dx^2} - v \rho \frac{dH(x)}{dx} + v \rho O_{20} \delta(x) - k_{11} H(x) H_m(M) = 0 \quad (6)$$

Его характеристическое уравнение и решения имеют вид:

$$D_H s^2 - v \rho s - k_{11} H_m(M) = 0 \quad (7)$$

$$s_{1,2} = (v \rho \pm \sqrt{\frac{(v \rho)^2 + 4 D_H k_{11} H_m(M)}{2 D_H}}) \quad (8)$$

В уравнении (8) s_1 берется при $x < 0$, а s_2 при $x > 0$. Первым условием сшивки решений (8) при $x=0$ является равенство концентраций, обеспеченное уравнением (7). Второе условие состоит в том, что сумма потоков атомов Н в обе стороны от $x=0$ должна равняться количеству атомов Н, возникающих при разветвлении [10]. При этом получаем:

$$v \rho O_{20} = H_m \sqrt{(v \rho)^2 + 4 D_H k_{11} H_m(M)} \quad (9)$$

Температуру в зоне реакции найдем с помощью уравнения сохранения энтальпии (5) аналогично [6]:

$$T(x) = T_0 + \exp\left(\frac{v \rho x}{2 D_H}\right) (T_1 - T_0) \quad - D_H/v\rho < x < 0 \quad (10)$$

Подставим полученные распределения $O_2(x)$ (5) и $T(x)$ (10) в уравнение баланса для O_2

$$v \rho O_{20} = \int k_2 H(x) O_2(x) dx = \frac{4 \alpha^2}{v \rho} D_H H_m k_2^0 \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right), \quad \alpha = \frac{RT_1^2}{E(T_1 - T_0)}. \quad (11)$$

Для приближенного вычисления интеграла в уравнении (11) используют метод Франк-Каменецкого [1-3].

В результате имеем три уравнения (8),(11) и $T_1 = T_f - nH_m$ относительно трех неизвестных H_m , T_1 и скорости пламени v . Из уравнений (9), (10) можно получить:

$$M = -(H_m^2 - O_{20}^2) k_2^0 \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right) \frac{\alpha^2}{k_{11} H_m^2} = k_2^0 \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right) \alpha^2 \frac{(T_f - T_0)^2 - (T_f - T_1)^2}{k_{11} (T_f - T_1)^2} \quad (12)$$

В дальнейшем рассмотрении ограничимся анализом важного предельного случая сильной рекомбинации [6]: температура в зоне зона разветвления T_1 близка к температуре горения T_b , т.е. $T_b - T_1 = \theta \ll T_b - T_0$. Тогда из (10) получаем:

$$M = k_2^0 \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right) \frac{R^2 T_b^4}{k_{11} T_0^2 E^2 \theta^2}, \text{ откуда } \theta = \pm \frac{\sqrt{k_{11}(M) k_2^0 \exp(-E/RT_b) T_b^2 R}}{k_{11}(M) E}$$

Т.к. физический смысл имеет только положительное значение θ , то для скорости распространения пламени v получаем:

$$v^2 \rho^2 = 4D_H k_2^0 \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right) \frac{\sqrt{k_{11}(M) k_2^0 \exp(-E/RT_b) T_b^6 R^3}}{k_{11}(M) E^3 (T_b - T_0)^3} \quad (13)$$

Отметим, что уравнение (13) совпадает с уравнением (70) для $v^2 \rho^2$, полученным в [6].

Напомним анализ распространения плоской стационарной волны горения при наличии тепловых потерь в стенки сосуда, имеющие температуру T_0 , результаты которого понадобятся нам ниже. В этом анализе используется модель бесконечно узкой зоны реакции, в соответствии с которой зона реакции заменяется поверхностью разрыва [1-3]. Система уравнений, описывающая распространение фронта горения при протекании в газе экзотермической реакции, в случае наличия теплотерь имеет вид:

$$\begin{aligned} x < 0 & \quad \lambda \frac{d^2 T_a(x)}{dx^2} - v \rho C_p \frac{dT_a(x)}{dx} - \delta_a (T_a(x) - T_0) = 0 \\ x > 0 & \quad \lambda \frac{d^2 T_c(x)}{dx^2} - v \rho C_p \frac{dT_c(x)}{dx} - \delta_c (T_c(x) - T_0) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$x = \pm \infty, T = T_0, \quad x = 0, T_a = T_c = T_f$$

$$\lambda \frac{dT_a(x)}{dx} - \lambda \frac{dT_c(x)}{dx} = Q [O_2]_0 v_f \rho$$

В системе уравнений (II) индексом “а” обозначим величины, относящиеся к зоне прогрева; “с” - к продуктам горения; δ_a и δ_c - коэффициенты, характеризующие скорость теплотерь из зоны прогрева и продуктов горения соответственно [3]. Индексом f обозначены значения скорости горения при наличии теплотерь. Последнее уравнение системы (II), выражающее баланс тепла на поверхности реакции, записанное с учетом результатов анализа, проведенного в предыдущем разделе.

Замыкает задачу соотношение, отражающее экспоненциальную зависимость скорости горения от температуры на поверхности реакции [3]:

$$\frac{v_f^2}{v^2} = \exp\left(\frac{\frac{3}{2}E(T_f - T_b)}{RT_f T_b}\right) \quad (15)$$

При записи (14) было использовано выражение для скорости горения (13). Логарифмируя (15), с учетом того, что T_f/T_b близко к единице, получаем:

$$T_f - T_b = \frac{2RT_b^2 \ln\left(\frac{v_f^2}{v^2}\right)}{3E} \quad (16)$$

С другой стороны для температуры горения T_f из решения системы (14) можно получить следующее выражение [3]:

$$T_f - T_b = -\frac{\lambda(T_b - T_b)(\delta_a + \delta_c)}{C_p^2 v_f^2 \rho^2} \quad (17)$$

Приравнявая правые части (15) и (16) и вводя обозначение $v_f^2/v^2 = \zeta$, получаем выражение

$$\lambda \frac{d^2 T_a(x)}{dx^2} - \nu \rho C_p \frac{dT_a(x)}{dx} \quad F(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1 \quad (18)$$

$$\text{где } \beta = \frac{3E\lambda(T_b - T_b)(\delta_a + \delta_c)}{2RT_b^2 C_p^2 v_f^2 \rho^2}.$$

Из анализа уравнения (18) следует, что предел горения по теплотерям наступает при уменьшении температуры горения на один характерный интервал RT_b^2/E . При этом скорость горения уменьшается в \sqrt{e} раз.

Учтем обрыв атомов Н в предпламенной зоне на молекулах ингибитора. Этот обрыв становится возможным благодаря низкой энергии активации реакции атомов Н с ингибитором. В реакции атомов Н, приносимых диффузией из зоны реакции в зону прогрева, с ингибитором образуются малоактивные радикалы HO_2 и выделяется 44 ккал/моль [20]. Таким образом, гибель атома Н на ингибиторе приблизительно соответствует потере энергии $q = (Q - 44)$ ккал/моль, которая бы выделилась, если бы разветвление осуществилось, т.е. гибель атома Н на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и рассмотренные выше тепловые потери. В соответствии со сделанными нами предположениями величина тепловых потерь в зоне прогрева составит $qk_5\text{H}(x)\text{In}_0$. Из уравнения (1) можно показать, что в зоне прогрева

$$H(x) \approx 2O_{20} \frac{(T(x) - T_0)}{(T_b - T_0)}.$$

Используем модель бесконечно узкой зоны реакции, в соответствии с которой зона реакции заменяется поверхностью разрыва [1-3]. Тогда система уравнений, описывающая распространение фронта горения при учете только потерь тепла за счет гибели активных центров на ингибиторе (химические теплотерии), принимает вид:

$x < 0$

$$\lambda \frac{d^2 T_a(x)}{dx^2} - \nu \rho C_p \frac{dT_a(x)}{dx} - 2q k_5 O_{20} \text{In}_0 (T_a(x) - T_0) / N(T_b - T_0) = 0$$

$$x = -\infty, T = T_0, \quad x = +\infty, T = T_b, \quad x = 0, T_a = T_b, T_b = T_f \quad (19)$$

$$\lambda \frac{dT_a(x)}{dx} = Q [O_2]_0 v_f \rho, \quad \lambda \frac{dT_c(x)}{dx} = 0$$

где N – число Авогадро.

Нетрудно видеть, что первые уравнения систем (14) и (19) совпадут, если δ_a приравнять

$\frac{2qk_5 O_{20} In_0}{N(T_b - T_0)}$, а $\delta_b = 0$. Следовательно, для описания распределения температуры в зоне прогрева ($x < 0$) можно воспользоваться готовым решением (17), в котором δ_a нужно заменить на $\frac{2qk_5 O_{20} In_0}{N(T_b - T_0)}$, а δ_b приравнять нулю:

$$T_f - T_b = - \frac{2\lambda(T_b - T_0)qk_5 O_{20} In_0}{N(T_b - T_0)C_p^2 v_f^2 \rho^2} \quad (20)$$

Приравнивая правые части (15) и (20) и, заменяя v_f^2/v^2 на ζ , получаем уравнение, формально совпадающее с уравнением (18):

$$F_1(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1 \quad (21)$$

В (21) величина β , обусловленная гибелью активных центров (атомов Н) на молекулах ингибитора, равна

$$\beta = \frac{\lambda qk_5 O_{20} In_0 (3E + 4RT_b)}{2(NC_p^2 v^2 \rho^2 RT_b^2)} \quad (22)$$

Также как и в случае тепловых потерь в стенку реактора из анализа уравнения (19) следует, что предел горения для химических теплотерь наступает при уменьшении температуры горения на один характерный интервал RT^2/E . При этом скорость горения уменьшается в \sqrt{e} раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян В.В., Роль разветвленно-цепного механизма в горении и взрыве газов при атмосферном и высоких давлениях // Журн. физ. химии, 1999, Т.73, №10, С.1755.
2. Azatyan V.V., Wagner H.-Gg., Vedeshkin G.K. and Aivazyan R.G., Suppression of detonations with efficient inhibitors // in "Gaseous and heterogeneous detonations: Science to applications", Moscow: ENASH Publishers, 1999, p.331-334.
3. Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Болодьян И.А., Навценя В.Ю. Влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях // Физика горения и взрыва. 2006. №6. С.96-100.
4. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Flame Propagation Limits in H₂ + air Mixtures in the presence of small inhibitor additives, Mendeleev Commun., 2008, 18, 105–108.
5. Nikolai M. Rubtsov, and Boris S. Seplyarskii, On the nature of an upper concentration limit of flame propagation in an H₂ + air mixture, Mendeleev Commun., 2009, 19, 227–229.
6. Зельдович Я.Б., Цепные реакции в горячих пламенах – приближенная теория скорости пламени, Кинетика и катализ. 1961, Т.2, №3, С.305-318.
7. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Либрович А.А., Математическая теория распространения пламени, М., Изд-во АН СССР, 1980, 620 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во "Наука", М.:1967, 492 с.
9. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Теория волн горения в гомогенных средах, 1992, РАН, ИСМАН, Изд-во Черноголовка, 161 с.

10. Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Копылов С.Н., Калачев В.И. Ингибирование горения водородовоздушных смесей добавками спиртов. Хим. физика процессов горения и взрыва. Труды XII Симпоз. по горению и взрыву. Ч.1. Черноголовка. ИПХФ. 2006. С. 6-8.
11. Shebeko Yu.N., Kopylov S.N., Azatyan V.V. Influence of Alcohol Vapours on Combustion of Mixtures of Hydrogen and Methane in Air, Proc. Of the Third Int. Seminar on Fire and Explosion Hazards. Lancashire, England. 2000. P. 525-527.
12. Dahoe A.E. Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2005. V.18. P.152-160.
13. Law C. K., Makino A., Lu T. F. On the Off-Stoichiometric Peaking of Adiabatic Flame Temperature // Combustion Flame. 2006. V.145. №4. P.808-817.
14. Таблицы физических величин (справочник под ред. Кикоина И.К.). Москва. Атомиздат. 1976. 1007 с.
15. Saxena S.C., Mathur S., Gupta G.P. The thermal conductivity data of some binary gas mixtures involving nonpolar polyatomic gases // Suppl. Def. Sci. J. 1966. V.16. P.99-110.
16. Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W., Warnatz J. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 34, No. 3, 2005
17. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана. // Кинетика и катализ. 2007. Т.49. No. 3. С. 363-370.
18. Tsang. W. Chemokinetic database for hydrocarbon pyrolysis. Ind.Eng.Chem, 1992, vol. 31, No.1, pp.3 -30.
19. Peters, N., Rogg, B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Heidelberg. Germany: Springer-Verlag, 1993, 254 p.
20. Knox J.H, A new mechanism for the low temperature oxidation of hydrocarbons in gas phase. Combustion and Flame, 1965, vol.9, p.297-315.