

Труфанов Дмитрий Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ДИНАМИКИ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ**

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., с.н.с. Лысенко В.И.
(ИТПМ СО РАН)

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н., проф. Чашечкин Ю.Д. (ИПМ РАН)
д.т.н., проф. Алхимов А.П. (ИТПМ СО РАН)

Ведущая организация:

Институт теплофизики СО РАН
(ИТ СО РАН, г. Новосибирск)

Защита состоится 17.02 2012 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.035.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск-90, ул. Институтская, 4/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



д.т.н. И.М.Засыпкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия расширяется интерес к исследованиям свойств различных наноразмерных структур. Поле таких исследований (существенно междисциплинарное) актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, причем предметом изучения являются самые различные аспекты наноразмерного состояния. Прежде всего, выясняется, что свойства нанообъектов, помимо их размеров, существенно зависят от метода их синтеза. Поэтому происходит бурное развитие различных методов получения наноструктур, в частности, разработка новых и совершенствование известных методов получения высокодисперсных (наноразмерных) порошков. По-видимому, на данном этапе наиболее перспективными представляются пути получения нанопорошков из газовой фазы, позволяющие наиболее широко варьировать свойства наночастиц. Однако методы описания свойств получаемых порошков еще недостаточно развиты. Например, с точки зрения механики, вероятно, еще предстоит создать более или менее состоятельные теории, предсказывающие характер взаимодействия наночастиц, составляющих наноразмерные порошки, а их течения к настоящему моменту практически не изучались. Очевидно, что необходимо получение новых экспериментальных данных, на которые могли бы затем опереться теоретические построения.

Отдельным направлением, имеющим как научную, так и практическую направленность, является разработка эффективных подходов к созданию компактных объектов или материалов, составленных из очень малых частиц, для которых минимальными строительными блоками являются наночастицы. Предполагается, что свойства созданных таким образом материалов из малых частиц существенно будут отличаться от свойств массивного материала, что может быть использовано в самых разных областях техники. Примером могут быть исследования в области создания новых типов керамических наноматериалов, которые найдут различные применения. Например, соответствующим образом «сконструированные» нанопористые материалы могут широко применяться в различного рода фильтровальных устройствах и для разделения газов. Однако отмеченная выше междисциплинарность проблем обуславливает значительные трудности в разработке соответствующих материалов и изучении их свойств. Особые трудности представляет проведение комплексных экспериментальных исследований, результаты которых позволяют осуществить целенаправленный переход от свойств нанообъектов к необходимым параметрам макрообъектов.

Целью работы являлось комплексное исследование, связанное с получением различных нанопорошков испарением исходных материалов на ускорителе электронов, изучением течений нанопорошковой среды, созданием нанопористой керамики и исследованием её газоразделительных свойств. Одной из задач была оптимизация процесса синтеза

нанопорошков. Также ставилась задача в течениях нанопорошков попытаться обнаружить пограничный слой (как на стенках трубы, так и на модели). Кроме этого, на основе полученных нанопорошков планировалось создать нанопористую керамику, способную эффективно разделять газы.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование свойств наноразмерных порошков, включающее в себя их синтез, исследование механических свойств, создание из порошков пористой керамики и исследование сепарационных свойств такой керамики.

В процессах синтеза нанопорошков получены зависимости удельной поверхности от расхода потока отводящего газа и тока пучка электронов.

Впервые применен термоанемометр для исследования потоков наноразмерных сред.

Впервые установлено существование пограничного слоя в потоке наноразмерного порошка, получены профили средней и пульсационной скоростей течения.

Впервые измерена скорость звука в наноразмерном порошке диоксида кремния.

Предложен новый метод создания пористой керамики из нанопорошка диоксида кремния, при котором в процессе синтеза керамики можно изменять её пористость, размер пор и удельную поверхность и, благодаря этому, управлять сепарационными свойствами получаемой керамики.

Практическая значимость работы обусловлена необходимостью создания новых материалов с использованием наноразмерных порошков. Из-за малого размера зерен в нанодисперсных материалах и особым состоянием поверхности этих зерен имеются существенные отличия между наноразмерными и крупнозернистыми материалами в ряде свойств. Предложенный метод синтеза нанопорошков с помощью ускорителя электронов позволяет получать в больших объемах разнообразные порошки, в том числе металлов и неоксидных соединений.

Знания о характере течения наноразмерных сред могут быть использованы при модификации улавливающих наночастицы систем (в установках по получению нанопорошков), а также для более точного дозирования порошков при модификации ими разных композиционных материалов.

Керамические материалы с контролируемой пористостью можно использовать в качестве носителя-катализатора. Кроме того, пористая керамика является хорошим непорошковым адсорбентом.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием в работе отработанных методов исследований. Результаты экспериментов не противоречат данным расчетов и результатам других экспериментальных исследований. Данные, представленные в различных

разделах работы, дополняют друг друга и дают целостную, физически непротиворечивую картину изучаемых явлений.

На защиту выносятся:

результаты исследований по оптимизации метода получения наноразмерных порошков различных веществ испарением исходного материала под воздействием мощного пучка электронов и последующей конденсацией; отработаны различные режимы реактора;

результаты исследования возможности использования термоанемометрического метода измерений в течениях наноразмерных порошков;

обнаружение существования пограничного слоя в потоке нанопорошка (как на стенке канала, так и на пластине);

результаты измерений скорости распространения звуковой волны в наноразмерном порошке диоксида кремния;

результаты исследования сепарационных свойств фильтров из керамики с открытой пористостью, полученных из нанопорошков диоксида кремния.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на: Международной конференции “Функциональные материалы и нанотехнологии” (Рига, Латвия, 2008); Всероссийской конференции “Актуальные проблемы строительной отрасли” (Новосибирск, 2008); XIV Международной конференции “Методы аэрофизических исследований” (Новосибирск, 2008); VIII Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем” (Белгород, 2008); Руснанофоруме-2009 (Москва, 2009); XV Международной конференции “Методы аэрофизических исследований” (Новосибирск, 2010); IX Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем” (Ижевск, 2010); семинаре проф. В.В.Козлова (ИТПМ СО РАН, 2011); семинаре академика РАН В.М.Фомина (ИТПМ СО РАН, 2011); семинаре член-корр. РАН С.В.Алексеевко (Институт теплофизики СО РАН, 2011); семинаре проф. В.А.Городцова и проф. Ю.Д.Чашечкина (Институт проблем механики РАН, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 7 статей в реферируемых журналах. Основные результаты содержатся в работах [1-12].

Личный вклад диссертанта во все работы заключается в его непосредственном участии в исследованиях на всех стадиях их проведения, обработке полученных результатов и написании этих работ. Диссертант участвовал в модификации установки по получению нанопорошков, лично выполнил оценки парциального давления для различных паров оксидов и исследовал влияние расхода отводящих газов и тока пучка электронов на удельную поверхность получаемых порошков; предложил способ получения наноразмерной пористой керамики (с изменяемой пористостью) из порошка таркосил и синтезировал такую керамику.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 107 наименований, изложена на 178 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, указывается цель и новизна исследования, дается общая характеристика работы.

В первой главе приведен обзор литературных данных по теме диссертации. В отдельных параграфах производится анализ: методов получения нанопорошков, исследования их свойств и применения; работ по измерению скорости течения нанопорошков; методов создания керамики из нанопорошков, проблемы компактирования нанодисперсных материалов; путей создания нанопористых мембран и мембранных методов разделения газов.

Во второй главе описывается методика получения нанопорошков различных веществ под воздействием на исходный материал мощного пучка электронов с использованием ускорителя электронов, проводится оптимизация этой методики (с учетом оценок парциального давления паров для различных реакций и исследованием влияния параметров установки), анализируются полученные нанопорошки. В параграфе 2.1 рассматривается метод получения нанопорошков. Схема установки представлена на рис. 1.

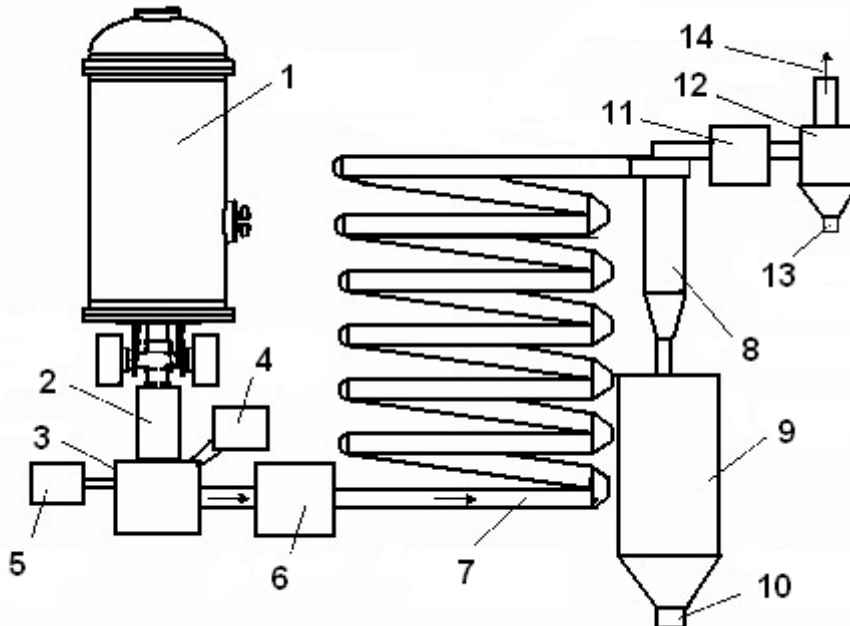


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки на базе ускорителя электронов для получения нанопорошков:

1 – ускоритель электронов, 2 – устройство выпуска пучка электронов, 3 – реактор, 4 – подача сырья, 5 – воздух, 6 – циклон 1, 7 – трубопровод-коагулятор, 8 – циклон 2, 9 – бункер, 10 – выгрузка порошка, 11 – вентилятор, 12 – фильтр, 13 – выгрузка порошка, 14 – очищенный воздух.

Образованные при испарении наночастицы уносятся потоком воздуха и прокачиваются по трубам теплообменника (коагулятора) для охлаждения, где наночастицы образуют агломераты. В различных элементах установки происходит улавливание порошка с различными средними

размерами исходных частиц и последующая его выгрузка (из циклонов и из фильтра).

В данной работе исследовалась возможность получения нанодисперсных порошков широкого круга веществ испарением техногенных и природных исходных материалов на ускорителе электронов в атмосфере различных газов при атмосферном давлении. По сравнению с лазерным и плазменным способами описываемый метод имеет преимущество, поскольку вследствие проникновения электронов в вещество энергия выделяется внутри вещества. В настоящей работе использовался промышленный ускоритель ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН с мощностью 100 кВт. Особенностью ускорителя является высокая энергия электронов (1,4 МэВ), а также возможность выпуска пучка в атмосферу. При этом электроны движутся с релятивистскими скоростями, и их длина свободного пробега, например, в воздухе достигает (благодаря высокой энергии) 6 метров, что позволяет испарять при атмосферном давлении любые материалы. Диапазон мощности пучка от 0 до 100 кВт (ток пучка до 75 мА), и концентрация мощности достигает 5 МВт на 1 кв. см (при выпуске в атмосферу), благодаря чему можно как испарять тугоплавкие вещества при атмосферных условиях, так и проводить синтез в высокотемпературной “газовой” фазе.

В параграфе 2.2 определяется парциальное давление паров для различных реакций. От суммарного давления паров в реакторе зависит производительность установки (она пропорциональна произведению этого давления на площадь испаряемого материала). Чем выше p , тем больше количество паров и соответственно выше производительность. Важно, чтобы в эксперименте было $p \leq 1$ атм, т.к. при $p > 1$ атм материал кипит, образуются пузырьки пара испаряемых веществ, зачастую большие, и, как следствие этого, возникают большие капли, из которых в итоге образуются крупные частицы (задача же ставилась получать мелкие, наноразмерные частицы). Чтобы заранее предвидеть, какая именно фракция оксидов будет преобладать при той или иной температуре, необходимо оценить парциальное давление паров при испарении для различных оксидов. Это позволит оптимизировать процесс получения требуемых нанопорошков. Именно такие оценки и были проведены в данной работе. Определено парциальное давление паров для оксидов алюминия, иттрия, титана и кремния.

В параграфе 2.3 изучается влияние параметров установки на свойства получаемых частиц. В экспериментах по исследованию воздействия скорости газа над поверхностью испаряемого вещества на средний размер частиц синтезируемого нанопорошка было получено, что при увеличении расхода воздуха средний размер частиц уменьшается (удельная поверхность растёт), что объяснимо уменьшением концентрации паров – при увеличении расхода воздуха в 5 раз удельная поверхность выросла в 2 раза (с 28 до 53 м²/г) (рис. 2).

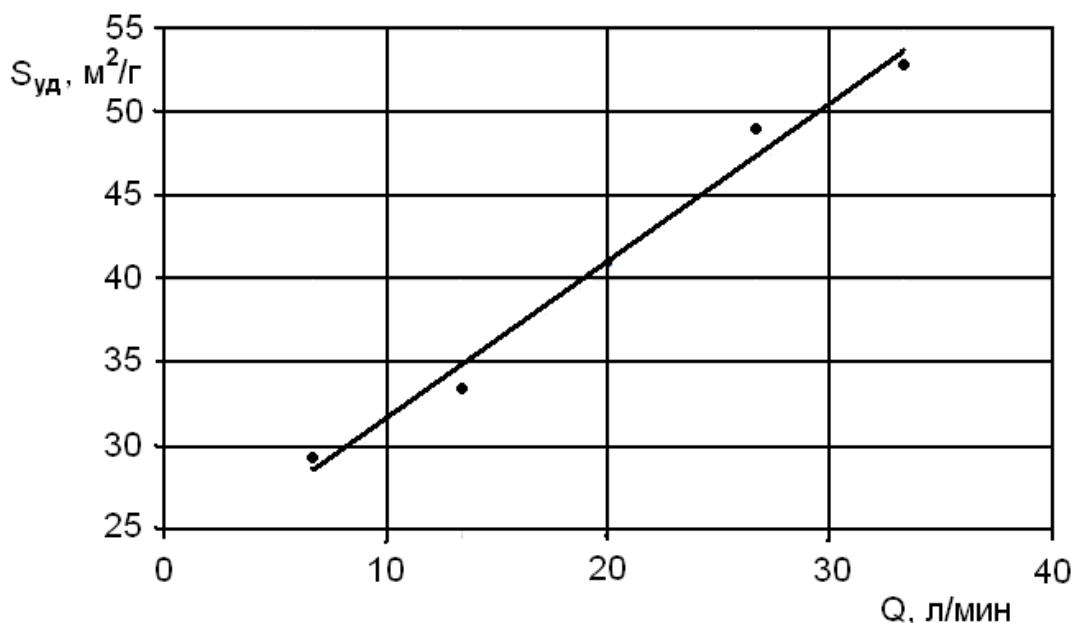


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности получаемого нанопорошка от расхода отводящего воздуха.

В исследованиях по влиянию тока пучка электронов на удельную поверхность получаемых образцов при фиксированном расходе воздуха найдено, что увеличение тока пучка (его мощности) приводит к более интенсивному испарению и, соответственно, к повышению концентрации паров, при этом удельная поверхность получаемых образцов уменьшается (увеличивается средний размер частиц нанопорошка). С ростом тока пучка от 10 до 14 мА удельная поверхность уменьшилась в 1,2 раза – с 49 до 40 м²/г.

В параграфе 2.4 анализируются синтезированные нанопорошки разных оксидов – кремния (п.п.2.4.1), алюминия, титана (п.п.2.4.2), гадолиния и иттрия (п.п.2.4.3). Средний размер частиц полученных нанопорошков достигал: для диоксида кремния 13 нм (при производительности промышленного масштаба – около 10 кг/час), для оксида алюминия – 33 нм, для диоксида титана – 78 нм, для оксида гадолиния 54 нм и для оксида иттрия 32 нм.

Основные результаты главы 2:

Модифицирован метод получения наноразмерных порошков различных веществ под воздействием на исходный материал мощного пучка электронов с использованием ускорителя электронов. Устойчивость и воспроизводимость процесса испарения позволяют менять в широком диапазоне скорость испарения и такие свойства нанопорошка, как, например, распределение частиц по размерам. Рассчитано парциальное давление паров при испарении различных оксидов (алюминия, иттрия, титана и кремния). Получены нанодисперсные порошки оксидов – кремния (SiO₂), алюминия (Al₂O₃), титана (TiO₂), гадолиния (Gd₂O₃) и иттрия (Y₂O₃).

Третья глава содержит результаты термоанемометрических измерений в нанопорошковых средах. В параграфе 3.1 описывается методика применения термоанемометра для измерений скорости течения

нанопорошков – даны теоретические обоснования (п.п.3.1.1), описываются установка для тарировки датчика термоанемометра и методика эксперимента (п.п.3.1.2), приводятся тарировочные зависимости датчика термоанемометра (п.п.3.1.3). В работе использовались стандартные (используемые в воздухе) датчики термоанемометра с позолоченной вольфрамовой нитью диаметром 6 мкм и длиной 1,5 мм. На мосте устанавливался перегрев 0,8 – типичная величина для обеспечения достаточной чувствительности при измерениях в воздухе. В качестве рабочей среды был выбран таркосил Т-20 – нанопорошок аморфного гидрофильного диоксида кремния со средним размером исходных частиц 13 нм и узким распределением частиц по размерам, с удельной поверхностью 200 м²/г и насыпной плотностью 62 г/л. На рис. 3 в координатах $E^2(u^{0,5})$ (E – напряжение на нити датчика термоанемометра, u – скорость течения) показаны тарировочные зависимости для одного и того же датчика в нанопорошке диоксида кремния и в воздухе (тарировочные зависимости для воздуха получены в аэродинамической трубе МТ-324).

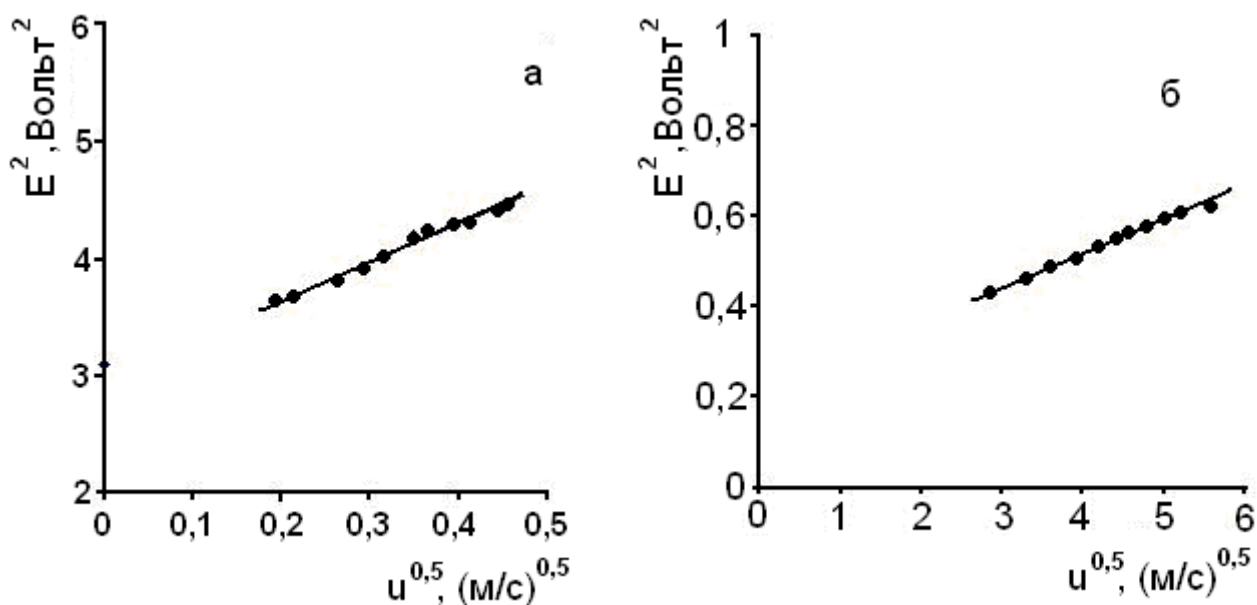


Рис. 3. Тарировочные зависимости датчика термоанемометра: в нанопорошке (а), в воздухе (б).

Видно, что в этих координатах экспериментальные данные для течения в нанопорошке диоксида кремния и в воздухе могут быть аппроксимированы линейными зависимостями в виде $E^2 = a + b\sqrt{u}$. Из вышеприведенных зависимостей следует, что при одной и той же скорости обтекания нагретой нити датчика теплоотвод в порошке существенно выше, чем в воздухе.

В параграфе 3.2 приведены результаты измерений скорости течения нанопорошков в вертикальной круглой трубе. В п.п.3.2.1 описывается методика эксперимента. Основная часть экспериментальной установки состоит из подающего порошок трубопровода, стеклянной прозрачной калиброванной (с хорошо заметной разметкой масштаба расстояний на её стенке) вертикальной трубы внутреннего диаметра 9,5 см и высотой

120 см и запирающей трубу внизу заслонки. Полная загрузка порошка при закрытой заслонке могла достигать до 400 г. Когда заслонка открывалась, порошок опускался в бункер. В качестве рабочей среды использовался нанопорошок оксида алюминия марки С с первичными частицами диаметром 13 нм и удельной поверхностью $S_m = 100 \text{ м}^2/\text{г}$. В п.п. 3.2.2 приводятся полученные калибровочные зависимости. В п.п.3.2.3 приведены результаты исследования течения нанопорошка в трубе.

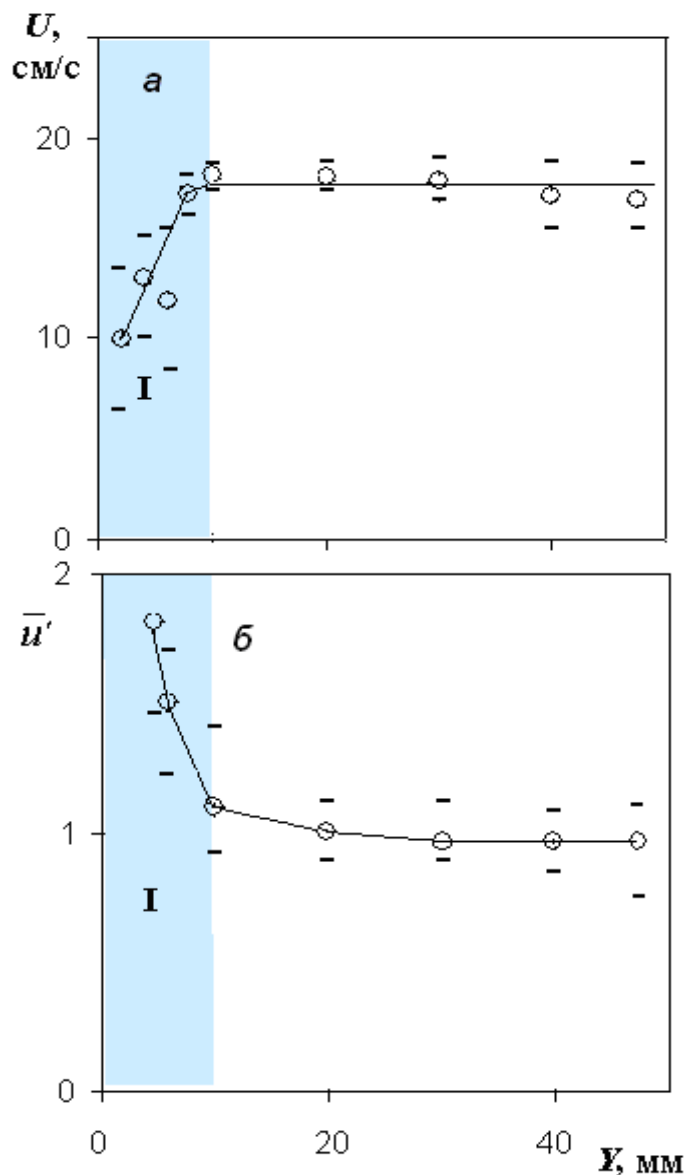
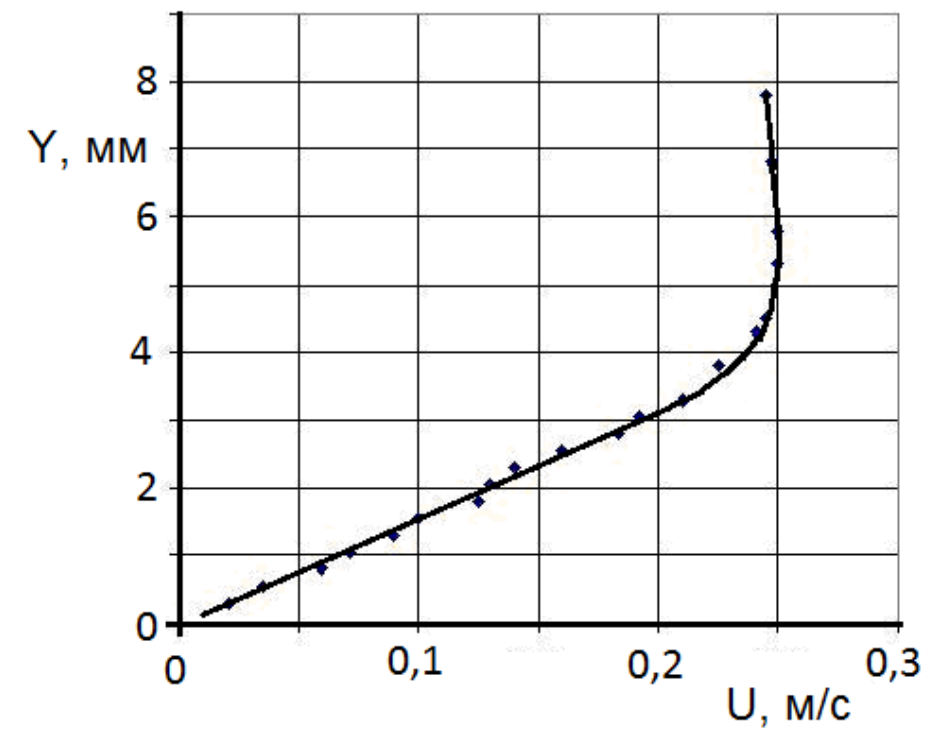


Рис. 4. Профили средней скорости U (а) и безразмерных среднеквадратичных флуктуаций скорости \bar{u}' (б) в рабочем сечении трубы; I – область пограничного слоя.

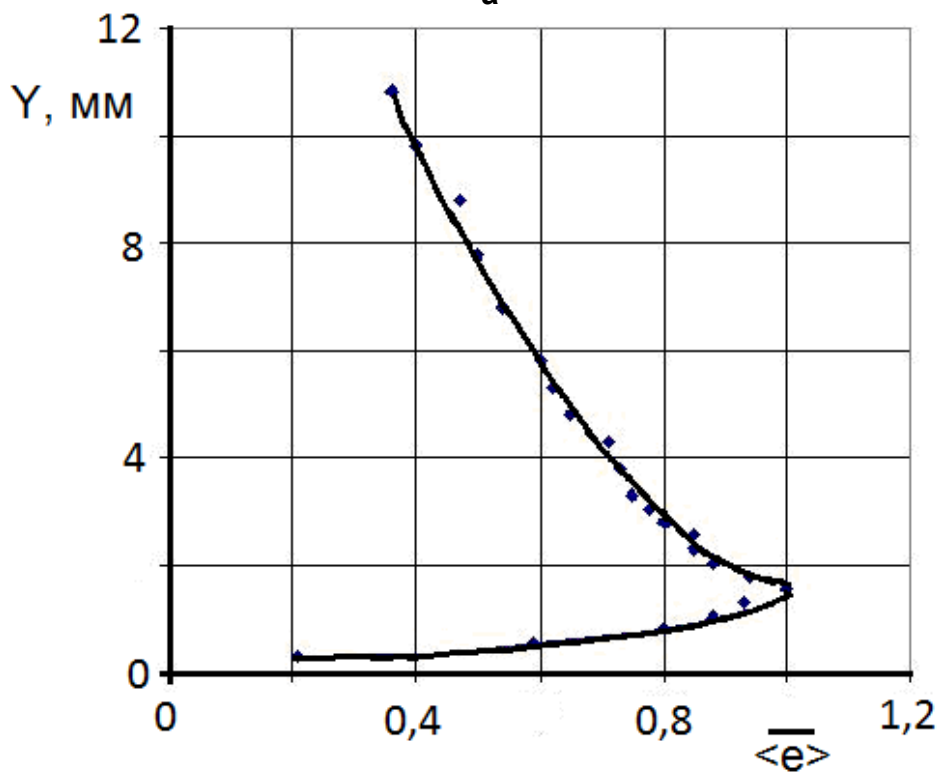
Полученные с помощью термоанемометра распределения средней скорости U и безразмерных среднеквадратичных флуктуаций скорости \bar{u}' поперек канала (Y – расстояние от стенки) представлены на рис. 4. На стенке трубы обнаружено существование пограничного слоя – средняя скорость в нем упала в 2 раза, а флуктуации скорости в 2 раза

выросли. Толщина пограничного слоя на стенке канала (вблизи его конца) составила около 10 мм.

В параграфе 3.3 исследовано течение в пограничном слое на вогнутой пластине при обтекании её нанопорошком. Основным элементом экспериментальной установки являлся цилиндрический пластиковый сосуд с внутренним диаметром 0,36 м и высотой 0,12 м, заполненный порошком толщиной слоя 0,09 м и вращающийся (вместе с порошком) на оси, которая приводится в движение электродвигателем. Рабочая модель представляла собой пластиковую двухмиллиметровую вогнутую (соосно с осью вращения установки на расстоянии $R=0,135$ м) пластину длиной 0,37 м и шириной 0,11 м, с носиком, скошенным под углом около 30° . Модель и датчик термоанемометра были неподвижно закреплены на рабочем столе, и вращающийся порошок набегал на носик модели практически под нулевым углом атаки. Нить датчика располагалась на высоте 0,05 м ото дна (т.е. примерно в середине слоя порошка) перпендикулярно набегающему потоку и перпендикулярно дну. Датчик мог перемещаться вдоль (т.е. по координате x) и поперек (по координате y) пограничного слоя модели. Начало отсчета продольной координаты x – от передней кромки модели, а нормальной координаты y – от её поверхности. На расстоянии $R=0,135$ м от оси вращения скорость набегающего на модель потока в основных экспериментах составляла 0,25 м/с. Измерения выполнялись с помощью термоанемометра постоянного сопротивления с одноточечным датчиком из вольфрамовой нити диаметром 6 мкм и длиной 1,5 мм. Величина перегрева нити датчика была 0,6. В качестве рабочей среды использовались нанопорошки аморфного гидрофильного диоксида кремния – производимый на установке на базе ускорителя электронов (глава 2, рис. 1) таркосил Т-20 (со средним размером частиц 20 нм) и порошок HDK N20 фирмы Wacker Chemie AG, Германия (14 нм). Для обоих порошков калибровочные зависимости были линейными. И для обоих порошков были получены распределения средней скорости U и обезразмеренных среднеквадратичных пульсаций напряжения $\langle \bar{e} \rangle$ поперек пограничного слоя пластины. Пример таких зависимостей (для нанопорошка “Вакер” при $x=250$ мм) приведен на рис. 5. Найдено, что толщина пограничного слоя была примерно 6 мм. Максимум пульсаций скорости располагался при $y \approx 1,5-2$ мм. Эти результаты аналогичны данным для нанопорошка таркосил.



а



б

Рис. 5. Профили средней скорости (а) и обезразмеренных среднеквадратичных пульсаций напряжения (б) в пограничном слое на вогнутой пластине в потоке нанопорошка диоксида кремния.

Далее были проведены амплитудно-частотные измерения в пограничном слое модели в потоках обоих нанопорошков (таркосила и “Ваке-ра”). Исследования выполнялись в слое $y \approx 2$ мм, близком к слою с

максимальными пульсациями. Пульсационное и среднее напряжения на нити датчика термоанемометра записывались в ЭВМ (PC IBM) с помощью амплитудно-цифрового преобразователя. На их основе определялись спектры возмущений, по которым строились кривые нейтральной устойчивости. Несмотря на большую погрешность (до 10%) определения экспериментальных точек полученной кривой нейтральной устойчивости, была обнаружена некоторая зона «неустойчивых» частот в пограничном слое вогнутой пластины в потоке нанопорошка. Однако из-за этой большой погрешности определение зоны дестабилизации возмущений в проведенных экспериментах носит лишь качественный характер.

В параграфе 3.4 проводится исследование распространения акустических волн в нанодисперсной среде. В качестве рабочих сред использовались различные нанопорошки, однако основные исследования проведены с порошком диоксида кремния аэросил А-380 с удельной поверхностью $380 \text{ м}^2/\text{г}$, средним размером первичных частиц 7 нм и насыпной плотностью 40 г/л. Основными средствами измерений служили видеосъемка и термоанемометрический метод. Использовалась экспериментальная установка, моделирующая классическую задачу механики жидкости – возбуждение звука и распространение волн – в нанопорошках. Она представляла собой горизонтальную прозрачную стеклянную трубу с внутренним диаметром 45 мм и общей длиной 1 м. Созданная установка аналогична трубке Кундта (в которой под воздействием звука определенной частоты начинается движение пробковой пыли, в результате чего на равных расстояниях друг от друга образуются холмы пробковой пыли, соответствующие стоячим звуковым волнам). В наших опытах на одном конце трубы устанавливался громкоговоритель, который возбуждался от звукового генератора на различных частотах, а в трубу засыпался нанопорошок. Получаемые картины течения регистрировались цифровой видеокамерой. Однако, чтобы исследовать возмущения внутри слоя порошка и получить распределения средних скоростей и среднеквадратичных флуктуаций скорости в порошке, впервые был применен термоанемометр. Диаметр позолоченной вольфрамовой нити датчика термоанемометра составлял 6 мкм, а длина – 1,5 мм. Устанавливался перегрев датчика 0,8.

Полученные фотографии показали, что картина структуры поверхности нанопорошка при резонансной частоте генерации звуковой волны (при такой частоте длина акустической волны равна двум длинам рабочего участка трубы) является стационарной, и наблюдаются стоячие волны. Получено сильное влияние звука на границу раздела сред «воздух – нанопорошок». Заметна четкая структурированность такой границы. В то же время при нерезонансных генерируемых частотах картина структуры поверхности нанопорошка является нестационарной, а волна – бегущей.

На рис. 6 приведены спектр сигнала термоанемометра внутри слоя нанопорошка (при продольной координате, соответствующей максимуму сигнала) (а) и распределение таких спектров вдоль продольной координаты (б) при резонансной генерируемой частоте (A – амплитуда, f – частота, x – продольная координата). Размерная координата x на рис. 6б обезразмерена на длину волны λ полуволнового резонатора в трубе, равную 1,46 м.

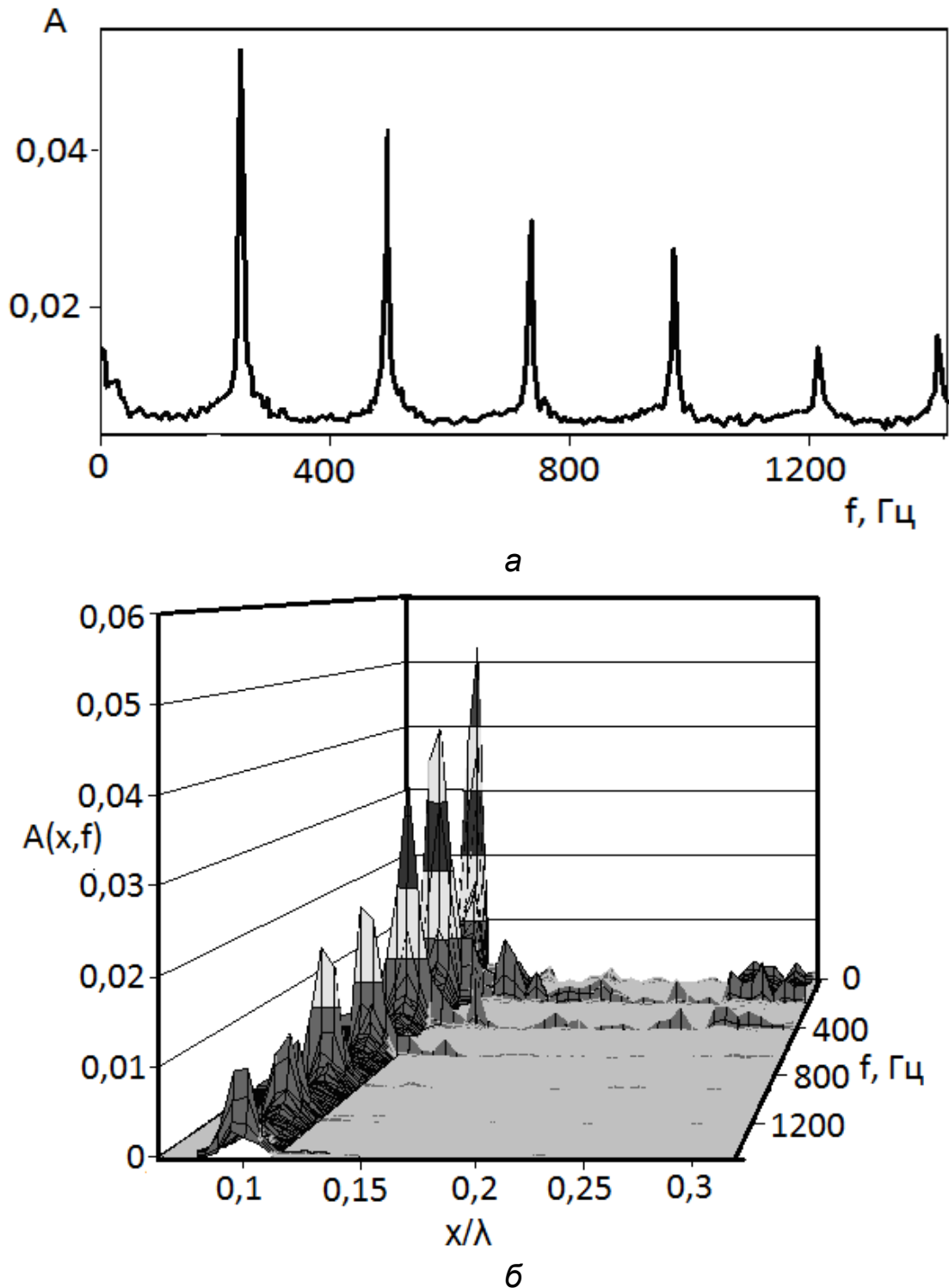


Рис. 6. Спектр сигнала термоанемометра внутри слоя нанопорошка (а) и распределение таких спектров вдоль безразмерной продольной координаты (б) при резонансной генерируемой частоте.

Проведенные эксперименты показали, что волны существуют и внутри порошка, с генерацией высших гармоник. Также обнаружено, что распределение среднеквадратичных пульсаций скорости над поверхностью порошка другое, чем в самом порошке, а расстояния (по продольной координате x) между “максимумами волн” внутри нанопорошка отличаются от расстояний между “пиками” над поверхностью. Скорее всего, это связано с различием в скорости распространения возмущений (скорости звука) в воздухе и порошке.

В этой же горизонтальной трубе были проведены эксперименты по определению скорости звука в нанопорошках, при этом труба была полностью заполнена порошком. На громкоговоритель от генератора подавался сигнал (прямоугольный импульс). В конце трубы размещался микрофон. Генерируемый звуковой сигнал и сигнал с микрофона одновременно подавались на двухлучевой осциллограф. И по разности (во времени) между генерируемым и пришедшим к микрофону сигналами определялась скорость звука в нанопорошке. Как показали проведенные измерения, скорость звука в нанопорошке диоксида кремния составила 50-70 м/с, то есть скорости звука в воздухе и порошке отличались примерно в пять-семь раз.

Основные результаты главы 3:

Показано, что термоанемометрический метод может быть успешно использован для измерений скорости потока наноразмерных порошков. Получены тарировочные зависимости (напряжения от скорости) для нанопорошка. Обнаружено, что теплоотвод в порошке от нагретой нити датчика термоанемометра существенно выше, чем в воздухе. Показано, что термоанемометрический способ позволяет измерять среднеквадратичные пульсации в течении нанопорошка. В проведенных экспериментах обнаружено существование пограничного слоя в потоке нанопорошка как на стенке круглого вертикального канала, так и на вогнутой пластине; построены соответствующие профили средней и пульсационной скоростей течения. Показана возможность проведения амплитудно-частотных измерений в пограничном слое дисперсной фазы. При возбуждении звука в нанопорошках в пространстве «воздух – поверхность порошка» наблюдаются стоячие и бегущие волны различного вида. Волны (с генерацией высших гармоник) обнаружены также и внутри порошка. Определена скорость звука в нанопорошке диоксида кремния, которая составила 50-70 м/с.

Четвертая глава посвящена разделению газов нанопористой керамикой, полученной из синтезированного нанопорошка. В параграфе 4.1 описывается создание пористой керамики. Пористая керамика была получена из диоксида кремния, гидроксипатита и оксида алюминия. Керамические образцы из оксида алюминия, спеченные при различных температурах, имели открытую пористость. Из нанопорошка гидроксипатита была создана прочная керамика с малым размером зерна (порядка нескольких микрон) и с открытой пористостью контролируемого

размера. А из нанопорошка диоксида кремния таркосил получена нанопористая керамика с пористостью порядка 20 нм и ниже.

Параграф 4.2 посвящен применению полученной (в п.4.1) из нанопорошка диоксида кремния керамики с открытой пористостью для фильтрации и разделения газов. В п.п.4.2.1 приводятся характеристики (удельная поверхность, пористость, размер пор) фильтров из созданной керамики для разных температур спекания. Сначала измерялась (методом адсорбции и десорбции газа с использованием прибора “Сорби-М”, адсорбтивом являлся азот) удельная поверхность образцов керамики, спеченных при различной температуре спекания – 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1075 и 1100°C, а также неспеченного (только спрессованного) образца керамики. На рис. 7 показана зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ керамики из диоксида кремния таркосил от максимальной температуры спекания керамики T_c . Видно, что до температуры спекания 900°C удельная поверхность образцов керамики меняется незначительно и несущественно отличается от её величины для исходного порошка. Прочность получаемых образцов была достаточной, чтобы выдерживать существенные нагрузки. При увеличении температуры спекания более 900°C удельная поверхность образцов существенно уменьшалась, а их прочность возрастала. При этом происходила заметная усадка керамики. При 1100°C заготовка принимала стекловидный вид и уже не имела открытой пористости, поэтому ее удельная поверхность была близка к нулевой.

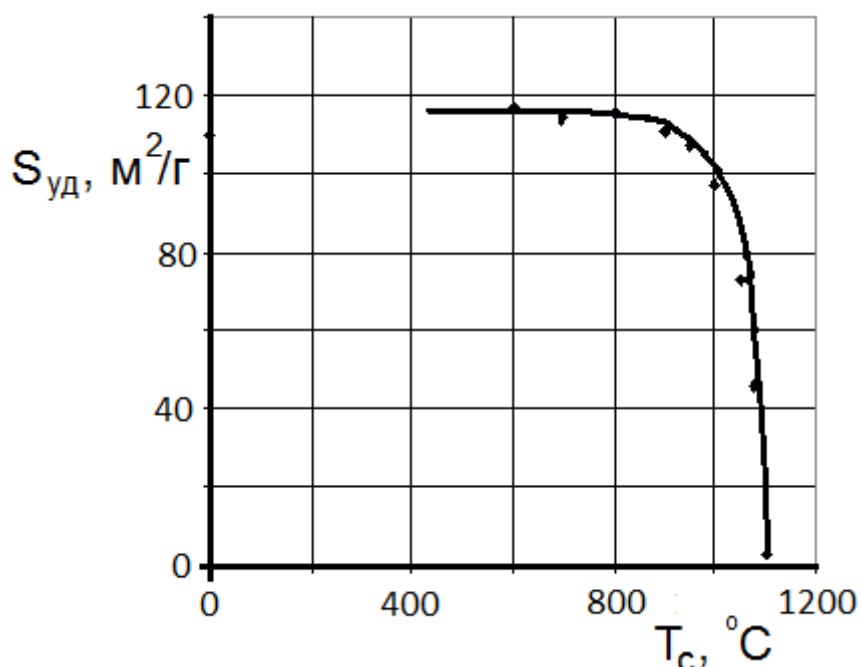


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности керамики из порошка диоксида кремния таркосил Т-20 от максимальной температуры спекания.

Затем определялась объемная пористость полученных образцов керамики в зависимости от температуры её спекания T_c . Получено, что примерно до $T_c \approx 800-900^\circ\text{C}$ пористость керамики остается постоянной (0,51-0,52), а при дальнейшем росте температуры спекания она начина-

ет падать (до 0,32 при $T_c=1050^\circ\text{C}$, до 0,23 при $T_c=1075^\circ\text{C}$ и до нуля при $T_c=1100^\circ\text{C}$).

Далее определялась зависимость от T_c условного размера (диаметра) пор в полученных образцах керамики, рассчитанного по вышеприведенным зависимостям удельной поверхности и пористости (рис. 7-8) в достаточно грубом предположении наличия в образцах лишь равномерно распределенных цилиндрических пор. Было получено, что в образцах до $T_c \approx 800-900^\circ\text{C}$ размер пор примерно одинаков (порядка 17 нм), а при дальнейшем увеличении T_c он уменьшается (примерно до 9 нм при $T_c=1075^\circ\text{C}$).

В п.п.4.2.2 описывается проницаемость газов (аргона, азота, гелия) через полученные фильтры. Приведены зависимости относительного времени заполнения контрольного объема от температуры спекания образцов и от размера пор при попарном использовании аргона и гелия, азота и гелия, аргона и азота.

В п.п.4.2.3 приведены результаты исследований по обогащению гелием смесей азот-гелий, метан-гелий и аргон-гелий при фильтрации через пористую керамику. Была создана установка для сепарации газов, состоящая из стального резервуара объемом около 6 л, выходящей из него трубки, в которую поочередно вставлялись разные фильтры и которая соединялась с небольшой (объемом около 3 см^3) емкостью. В начальный момент измерений в резервуаре находилась смесь газов (в пропорции, близкой к 50:50) под давлением 4 атм. После открытия крана на переходной трубке эта смесь газов подавалась на фильтр и, пройдя его, оказывалась в емкости. Давление в емкости (благодаря дренажному отверстию в ней) поддерживалось близким к 1 атм. И в резервуаре, и в емкости с помощью термоанемометра измерялась концентрация C газов. На основании полученных данных определялся коэффициент разделения смеси r . В экспериментах использовался термоанемометр постоянной температуры с диаметром позолоченной вольфрамовой нити датчика 6 мкм и длиной 1,5 мм. Устанавливался перегрев датчика 0,8. Датчик тарировался в резервуаре при разных давлениях. Полученные тарировочные зависимости напряжения на выходе с термоанемометра E от концентрации C одного из газов в бинарной смеси близки к линейным.

Эксперименты по сепарации были проведены для смесей гелий-азот, гелий-метан и гелий-аргон. Проведенные эксперименты показали существенное обогащение (после прохождения через керамические фильтры) гелием этих смесей. На рис. 8 приведены зависимости коэффициента разделения смесей He/Ar , He/N_2 и He/CH_4 от температуры спекания керамики. Они показывают, что увеличением температуры спекания от 800 до 1075°C (т.е. с уменьшением размера пор) можно повысить сепарационные свойства керамики, полученной из нанопорошка таркосил. Было найдено, что коэффициент разделения смесей для созданной керамики достигает величины 1,7.

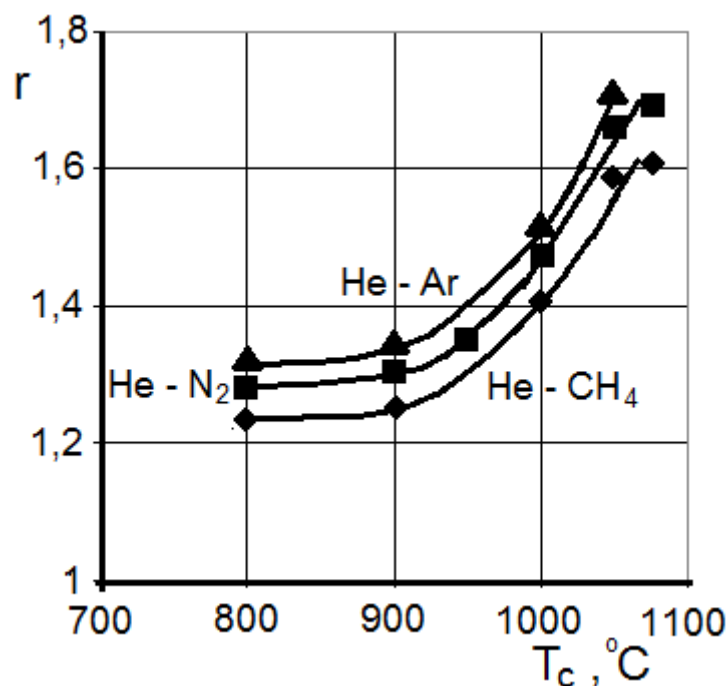


Рис. 8. Зависимость коэффициента разделения смесей He/Ar, He/N₂ и He/CH₄ от температуры спекания керамики.

Также были построены зависимости коэффициента разделения бинарных смесей от отношения молекулярного (или атомного) веса входящих в них газов для разных значений температуры спекания керамики. Показано, что коэффициент разделения газов является степенной функцией отношения их молекулярных масс.

Основные результаты главы 4:

Исследованы фильтрационные и сепарационные свойства фильтров из керамики с открытой пористостью, созданной из нанопорошка диоксида кремния таркосил. Для образцов керамики, полученных при разных температурах спекания, найдена их пористость, относительное время заполнения контрольного объема, определен коэффициент разделения газовой смеси. Показана возможность применения полученной керамики для сепарации газов, в частности для обогащения гелия в его смесях с аргоном, с азотом и с метаном (коэффициент разделения смеси достигает величины 1,7), что говорит о возможности применения таких фильтров для выделения из природного газа сравнительно дорогого гелия. Найдено, что изменение фильтрационных и сепарационных свойств полученной наноразмерной керамики при ее спекании происходит достаточно плавно, поэтому ими можно управлять.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирован метод получения наноразмерных порошков различных веществ испарением исходного материала (под воздействием мощного пучка электронов) и последующей конденсацией. Отработаны различные режимы реактора. Проведены оценки парциального давления паров при испарении различных оксидов (алюминия, иттрия, титана и кремния). Получены нанодисперсные порошки оксидов: кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3), титана (TiO_2), гадолиния (Gd_2O_3) и иттрия (Y_2O_3).

2. Впервые показано, что термоанемометрический метод может быть успешно использован для измерений скорости течения наноразмерных порошков. Найдено, что теплоотвод в порошке от нагретой нити датчика термоанемометра существенно выше, чем в воздухе.

3. В проведенных экспериментах впервые обнаружено существование пограничного слоя в потоке нанопорошка как на стенке круглого вертикального канала, так и на вогнутой пластине; построены соответствующие профили средней и пульсационной скоростей течения.

4. Проведено физическое моделирование процесса распространения звука в нанопорошке и на границе порошка с воздухом. Показано, что на границе нанопорошок-воздух наблюдаются стоячие и бегущие волны различного вида. Волны (с генерацией высших гармоник) обнаружены также и внутри порошка. Определена скорость распространения звуковой волны в нанопорошке диоксида кремния, которая составила 50-70 м/с.

5. Изучены сепарационные свойства пористой керамики, полученной из нанопорошка диоксида кремния таркосил. Показана возможность применения этой керамики для разделения газов, причем её сепарационными свойствами можно управлять.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ по теме диссертации

В рецензируемых журналах:

1. Обанин В.В., Труфанов Д.Ю., Номоев А.В., Бардаханов С.П. Термоанемометрические измерения в нанопорошковых средах // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2008. Т. 8, вып. 1. С. 23-28.
2. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю. Создание керамики из нанопорошков диоксида кремния // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 665-667.
3. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 379-384.
4. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю. Применение термоанемометра для измерений скорости течения нанопорошков // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2011. № 1. С. 62-69.
5. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Обанин В.В., Труфанов Д.Ю. Исследование распространения акустических волн и течения в нанодисперсной среде // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 1. С. 27-33.
6. Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю., Бардаханов С.П. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т.18, № 2. С. 285-292.
7. Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю., Бардаханов С.П. К вопросу о применимости термоанемометра для измерений в потоке нанопорошка // Вестник НГУ. Серия "Физика". 2011. Т. 6, вып. 4. С. 82-88.

Материалы конференций:

8. Bardakhanov S.P., Kim A.V., Lysenko V.I., Nomoev A.V., Trufanov D.Yu., Buyantuev M.D., Bazarova D.Zh. The ceramic preparation of nanopowders and the experimental investigation of its properties // International Conference of the Methods of Aerophysical Research: Abstracts. Pt. 2. Novosibirsk, 2008. P. 60-61.
9. Bardakhanov S.P., Lysenko V.I., Trufanov D.Yu., Fokin A.V. Nanoporous ceramics using for enrichment of mixture of different gases // International Conference of the Methods of Aerophysical Research: Abstracts. Pt. 1. Novosibirsk: Parallel, 2010. P. 40-41.
10. Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю., Бардаханов С.П. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику из нанопорошка таркосил // Девятая Всероссийская конференция "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем": Тезисы докладов. Ижевск: УдГУ, 2010. С. 120-121.
11. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю. Применение термоанемометра для измерений скорости течения нанопорошков // Девятая

- тая Всероссийская конференция “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем“: Тезисы докладов. Ижевск: УдГУ, 2010. С. 242-244.
12. Труфанов Д.Ю., Лысенко В.И., Бардаханов С.П. Термоанемометрические измерения в нанопорошковых средах // 3-й Всероссийский семинар “Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий”, Новосибирск, 25-27 мая 2011 г.: Тезисы докладов. Новосибирск: НГАСУ, 2011. С. 148.

Ответственный за выпуск Д.Ю.Труфанов

Подписано в печать 23.12.2011

Формат бумаги 64 x 80/16, Усл. п. л. 1.0,
Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 18

Отпечатано на ризографе ЗАО "ИНТЕРТЕК"
630090, Новосибирск-90, Институтская, 4/1