

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ СВС-СИСТЕМЫ И ВИРТУАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова, А. В. Долматов

Югорский государственный университет

г. Ханты-Мансийск

Индустрия наноматериалов расширяется за счет создания на основе наноструктурированных природных цеолитов нового класса синтетических цеолитоподобных имидазолятных структур ZIF (zeolitic imidazolate frameworks) [1], способных «интеллектуально» и избирательно поглощать большие объемы газов. Новые ZIF-наноматериалы обладают повышенной химической стабильностью и могут быть использованы для водородной энергетики, фильтрации продуктов сгорания, снижения выбросов парниковых газов.

Матрицей для фильтрующих элементов с цеолитоподобным наполнителем может быть пористый проницаемый материал на основе металлокерамики, полученный по технологии СВ-синтеза в системе Ni-Al. В качестве наноструктурированного наполнителя использовался один из самых стабильных природных цеолитов — клиноптилолит, имеющий химический состав $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \times 18 \text{H}_2\text{O}$. Термостабильность клиноптилолита (700 °C на воздухе) значительно выше остальных природных цеолитов и по этому показателю приближается к ультрастабильным ZIF-наноматериалам.

Цель настоящей работы — выяснение механизма «самосборки» исходной высокопористой структуры в условиях естественной гравиметрической плотности насыпки и определение предельного значения массовой доли вводимого цеолита, а также влияние виртуальной структуры упаковки на режим горения СВС и конечную структуру композиционного материала.

Основной трудностью процесса формирования такого композиционного материала является то, что температура в волне СВС может превышать предел термического разложения цеолитов, для уменьшения которой применялись инертные наполнители, играющие роль внутреннего теплоотвода. В одном случае использовалась спекаемая волной СВС смесь порошка легкоплавкого металла с частицами цеолита в смежной области (температура плавления меньше порога термического разложения). В другом случае тугоплав-

кий инерт и цеолит вводился в состав СВС-шихты с минимально возможной насыпной плотностью.

Моделирование структур упаковок порошковых материалов с учетом сил поверхностного сцепления и веса частиц порошка представлено на рисунке 1. Сопоставление результатов компьютерного моделирования структуры исходной смеси ультрадисперсных частиц, при условиях естественной гравиметрической плотности, показало высокую степень совпадения расчетной пористости с экспериментальными данными.

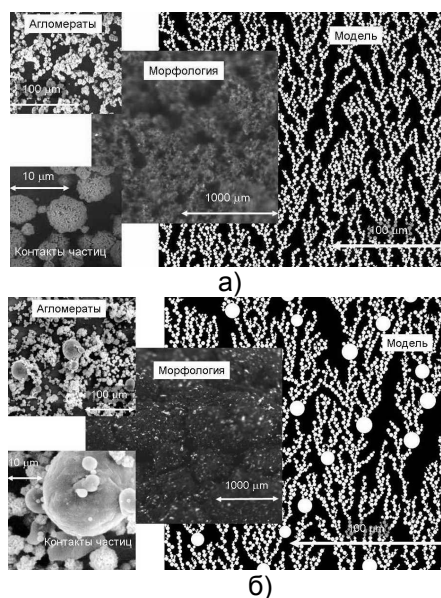


Рисунок 1 – Сопоставление компьютерной модели с экспериментальными данными о структуре исходной смеси ультрадисперсных частиц естественной гравиметрической плотности: а) смесь частиц Ni, б) смесь частиц Ni-Al

Установлено, что при объемной пористости в пределах 55-65% определяющим механизмом структурообразования являются наноразмерные (10^{-14} - 10^{-16} м²) контактные явления между частицами никеля. Критерием для моделирования процессов обрушения слабоупакован-

ных структур с дальнейшим формированием из них агломератов и конгломератов в исходной шихте служил аналог числа Вебера для конечного кластера частиц или поры: отношение свободной поверхностной энергии частиц на площади всех контактов кластера к произведению давления внешних сил на объем кластера. Статистическим методом случайных секущих было выявлено наличие трех характерных масштабов структур: «шероховатости» на уровне гетерогенности (менее 10 мкм), агломераты частиц (порядка 100 мкм), магистральные поры типа «кораллов» (от 250 до 1500 мкм). Введение в слабоупакованную структуру мелкодисперсных частиц никеля крупных частиц алюминия или инертных добавок со значительно меньшей величиной свободной энергии поверхности приводит к увеличению центров зарождения магистральных пор и способствует обрушению более прочного никелевого каркаса. Таким образом, разрушение магистральных пор определяет весь диапазон изменения плотности исходной шихты – от естественной гравиметрической до предельной насыпной. Остальные масштабы структур остаются, до определенных условий внешнего уплотнения, инвариантами упаковки и начинают эволюционировать после уменьшения пористости ниже 40%. Изменение структуры сказывается на теплофизических свойствах дисперсной системы частиц. На рисунке 2 показано влияние на температуропроводность шихты величины массовой доли вводимых крупнодисперсных (> 60 мкм) инертных добавок из помола конечного продукта СВС, а так же величины изменения объемной плотности при уплотнении [2].

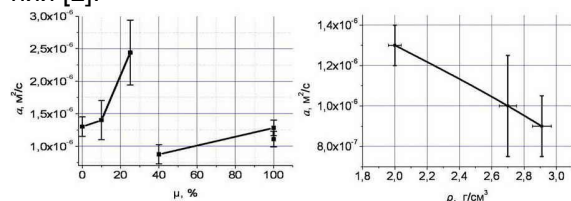


Рисунок 2 – Зависимость температуропроводности шихты от массовой доли инертного наполнителя (слева) и от насыпной плотности (справа)

В большинстве случаев наблюдается высокая корреляция между объемной плотностью исходных материалов и конечных продуктов синтеза. Морфология спеченного пористого материала наследует макроскопические признаки исходной упаковки порошковой смеси.

Для исследования механизма формирования слоистой структуры была применена оригинальная методика яркостной микропирометрии [3] с высоким разрешением по времени (1 мкс) и тепловизионная видео-съемка тонкой тепловой структуры волны СВС с использованием сверхскоростной телевизионной камеры «Видео-Спринт» с электронно-оптическим преобразователем-фотоумножителем на микроканальной пластине и оптическим затвором «Nano-Gate» с быстродействием 20 нс.

Для экспериментальной проверки возможности спекания наноструктурированного клиноптилолита в высокопористом слоистом каркасе алюминид никеля Ni₃Al было выбрано два варианта синтеза. В первом, было подобрано такое количество инертного наполнителя, чтобы температура догорания не превышала 800-850 оС, а объем цеолита дисперсностью 100-150 мкм составлял 10% объема образца. Во втором, контрольном опыте, цеолит находился в смеси с порошком алюминия (ПА-4), количество и температура плавления которого гарантировали невозможность достижения порога термического разложения. СВС-спекание во втором случае проводилось внутри цилиндрического образца, по которому распространялась волна синтеза в системе Ni-Al (без инертного наполнителя).

Выводы. В данной работе на основе модельных и экспериментальных данных показана возможность создания фильтрующих блоков из высокопористой металлокерамики с наполнителем из наноструктурного цеолита в едином технологическом цикле СВС, причем наиболее перспективным путем является спекание в слабоупакованных порошковых структурах со специально вводимыми инертными добавками, играющими роль внутреннего теплоотвода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture / Rahul Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, Carolyn Knobler, Hiroyasu Furukawa, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi // Science 15 February 2008: Vol. 319, № 5865, pp. 939 – 943.
2. П.Ю.Гуляев, А.В.Калачев Определение теплофизических параметров пористых СВС материалов - Ползуновский вестник.- 2004.- №1.- С.69-73.
3. Гарколь Д.А., Гуляев П.Ю., Евстигнеев В.В., Мухачев А.Б. Новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования процессов СВС - Физика горения и взрыва. 1994.-т. 30, № 1.- С.72-77.