

Глава 15

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ-ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

Е.Е. ПЕТЮШИК, В.Е. РОМАНЕНКОВ, Н.А. АФАНАСЬЕВА,
Д.И. КЛЕВЧЕНЯ, С.Ф. ТИХОВ, Ю.Н. БЕСПАЛКО,
Н.А. ПАХОМОВ, Е.И. НЕМЫКИНА, В.А. САДЫКОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

Введение. Возможности методов порошковой металлургии в варьировании основных показателей свойств пористых порошковых изделий достаточно широки: пористость 30...70%, коэффициент проницаемости 10^{-12} ... 10^{-9} м², максимальный размер пор до 1000 мкм, средний размер пор 0,1...500 мкм, удельная поверхность 0,01...1,0 м²/г, временное сопротивление при изгибе 30...330 МПа, при растяжении 20...480 МПа, коэффициент теплопроводности 0,1...150 Вт/м×град и т.д. [1]. Т.е. методы порошковой металлургии позволяют получать пористые материалы с высокими значениями механической прочности, теплопроводности, проницаемости для жидкостей и газов. Однако, минимальный размер частиц порошков, используемых при получении проницаемых материалов, как правило, не ниже 1 мкм, что не позволяет методами порошковой металлургии получать материалы с высокой удельной поверхностью и эффективным размером пор в нанометровом диапазоне - адсорбенты и носители для катализаторов.

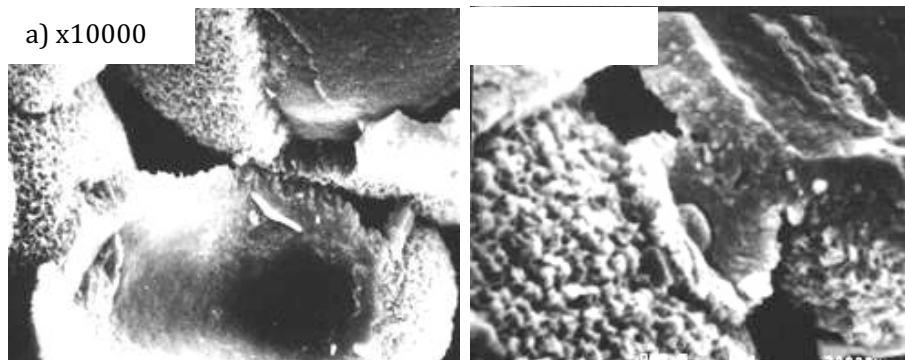


Рис. 1. Микроструктура пористого композита Al/Al(OH)₃ (порошок АСД-1)

Научные и технологические задачи получения адсорбентов и носителей - пористых материалов с эффективным радиусом пор 1...10 нм при удельной поверхности до нескольких сот м²/г - решаются в рамках каталитического материаловедения. В основе их получения лежат коллоидно-химические методы, суть которых состоит в кристаллизации ультрадисперсных частиц твердой фазы из растворов соответствующих солей металлов с последующими процессами промывки, сгущения, формования и термообработки [2,3].

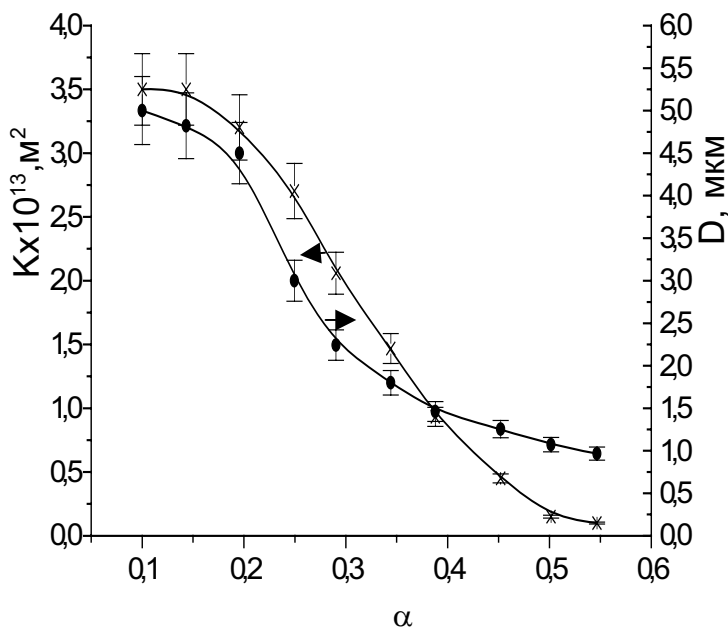


Рис. 2. Зависимость эффективного размера пор D и коэффициента проницаемости K пористого композита Al/Al₂O₃ от степени превращения алюминия (порошок АСД-1) [4].

1. Свойства пористых оксид-алюминиевых керметов из сферических частиц алюминия. В Институте катализа СО РАН (г.Новосибирск) и БНТУ (г.Минск) в течение последнего десятилетия проводятся научные исследования процесса получения, формирования структуры и свойств пористых низкотемпературных материалов состава Al(OH)₃/Al, Al₂O₃/Al, Al(OH)₃ и Al₂O₃, полученных из промышленного дисперсного алюминия методом гидротермального синтеза (ГТС) или гидратационного твердения. В основе ГТС лежат процессы растворения дисперсного алюминия при температуре 150-250 °С или до 100°С в течении 0,5-6,5 ч и кристаллизации из раствора новой пористой системы, представляющей агломерат наночастиц гидроксида алюминия –байерита. При последующей термообработке полученных материалов при 520 °С

байерит превращается в активный γ Al_2O_3 . Характерная структура синтезированного материала приведена на рис. 1 и представляет собой изолированные частицы алюминия, покрытые пористой оболочкой из байерита и соединенные контактами. Метод ГТС основан на совмещении методов коллоидной химии и порошковой металлургии, а получаемые пористые материалы по своим структурным свойствам занимают промежуточное положение между известными гранулированными керамическими материалами, получаемыми коллоидно-химическими методами, и пористыми проницаемыми материалами с развитой системой транспортных пор, получаемыми методами порошковой металлургии. Так предел прочности при сжатии составляет до 30 МПа, пористость-40...44%, размер транспортных пор – 1-20 мкм, коэффициент проницаемости – $(0,4...10) \times 10^{-13}$, м^2 , средний эффективный размер нанопор – 4,5 нм, сорбционный объем пор – 0,2 $\text{см}^3/\text{г}$, удельная поверхность – до 150 $\text{м}^2/\text{г}$, коэффициент теплопроводности – 0,8 $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})$.

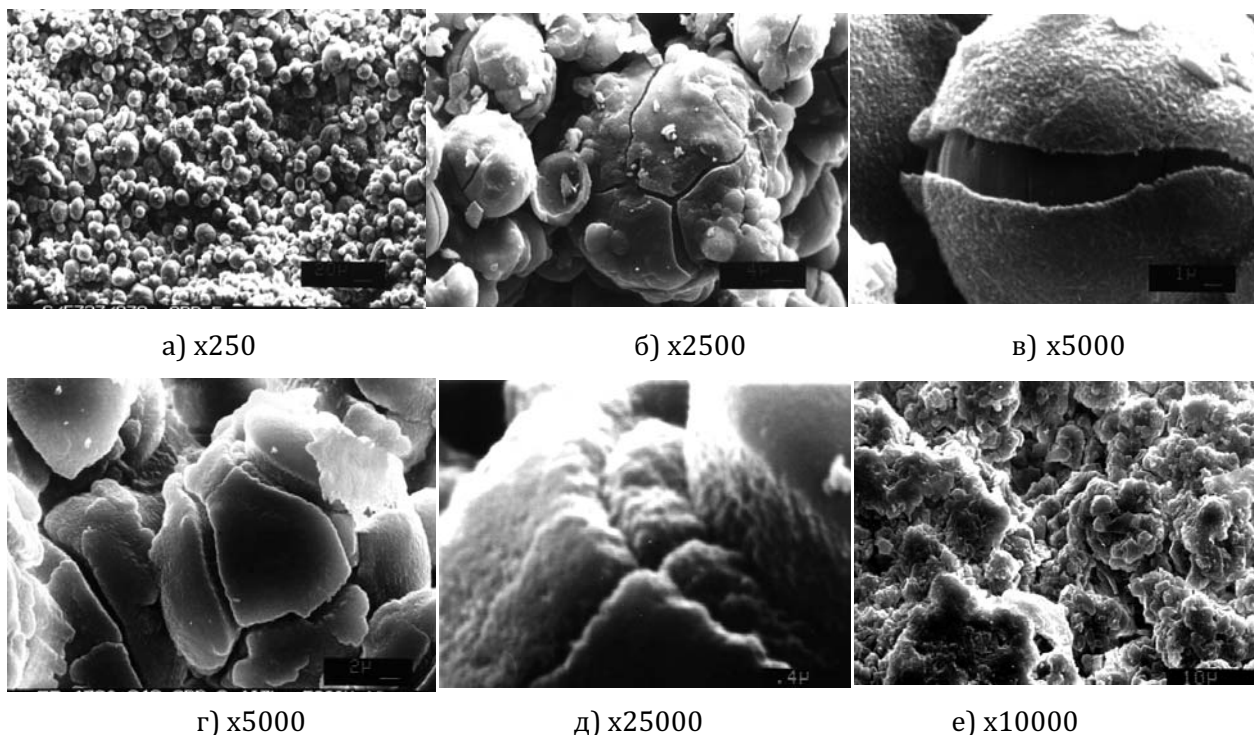


Рис. 3. Изменение морфологии поверхности композитных частиц $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от степени превращения алюминия:
а-в)- $\alpha = 0,05-0,1$; г,д) $\alpha = 0,2-0,4$; е) $\alpha = 0,6$ (порошок АСД-1)

При получения пористого материала в качестве прекурсора (предшественника) байерита использовали промышленный дисперсный алюминий различных марок (ПА-4, ПА-ВЧ, АСД-1,4 производства СУАЛ -ПМ (Россия)). Результаты совместных исследований процесса ГТС, структуры и свойств таких материалов обобщены в монографии [4]. В дальнейшем было установлено, что введение в дисперсный алюминий различных порошкообразных компонентов, например, активного оксида алюминия, цеолитов различных типов позволяет получать объемную наноструктурную керамику с уникальными свойствами [5]. Однако в материале сохраняются изолированные частицы алюминия, от содержания которого (степени превращения) зависят удельная поверхность, сорбционный объем пор и структурные свойства. На начальной стадии ГТС материала из порошка АСД-1 при степени превращения алюминия $\sim 0,05$ (рис. 2) коэффициент проницаемости практически такой же, как у пористого материала, спеченного из частиц такого же размера. Полученное соотношение между средним размером частиц (~ 25 мкм) и средним размером пор ($\sim 6,5$ мкм) характерно для пористых материалов, получаемых методами порошковой металлургии. С увеличением степени превращения алюминия до 0,6 размер пор и коэффициент проницаемости монотонно уменьшаются практически на порядок и приближаются к некоторо-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

му постоянному значению $(0,1...0,2) \times 10^{-13} \text{ м}^2$. При степени превращения $\alpha = 0,05$ твердение дисперсного алюминия происходит без заметного изменения размера и формы частиц с образованием контактов между композитными частицами $\text{Al}/\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3 а, б), отдельные частицы сохраняют структурную индивидуальность, их размер и форма практически такие, как у исходного порошка алюминия. С увеличением степени превращения до 0,6 объем образующегося $\text{Al}(\text{OH})_3$ возрастает настолько, что под действием возникающих механических напряжений происходит

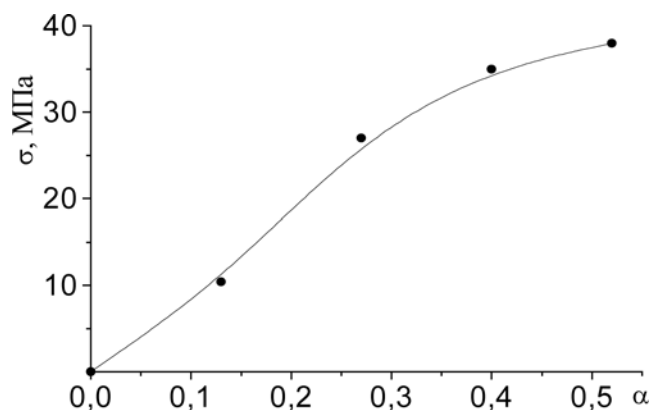


Рис. 4. Зависимость механической прочности пористого композита $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от степени превращения алюминия (порошок АСД-1)

разрушением пористых оболочек вокруг частиц алюминия и заполнением консолидированными обломками порового пространства [6]. В результате образуется агрегат частиц, размер и форма которых существенно отличаются от исходных (рис. 3 в). При этом происходит разрушение первоначально образовавшихся контактов и формирование новых. Доля металлического алюминия существенно снижается, объем микропор и, следовательно, коэффициент проницаемости уменьшаются, одновременно увеличивается объем сорбционных пор, и структура пористого композита приближается по своим характеристикам к структуре активного оксида алюминия, получаемой из растворов солей алюминия методами коллоидной химии. Предел прочности при сжатии (рис. 4) определяется микроструктурой материала, которая, в свою очередь, зависит от степени превращения алюминия. Степень пре-

вращения алюминия зависит от формы и размера частиц алюминия, а также от длительности ГТС. При использовании в качестве исходного материала дисперсного алюминия марок ПА (размер частиц 50...100 мкм) или АСД (средний размер частиц порошка АСД-1 -20...30 мкм, АСД-4 - 3,5 мкм) в реальном технологическом процессе (ГТС 5-6 ч) можно в лучшем случае получить степень превращения 0,4-0,5 (например, при использовании порошка АСД-4).

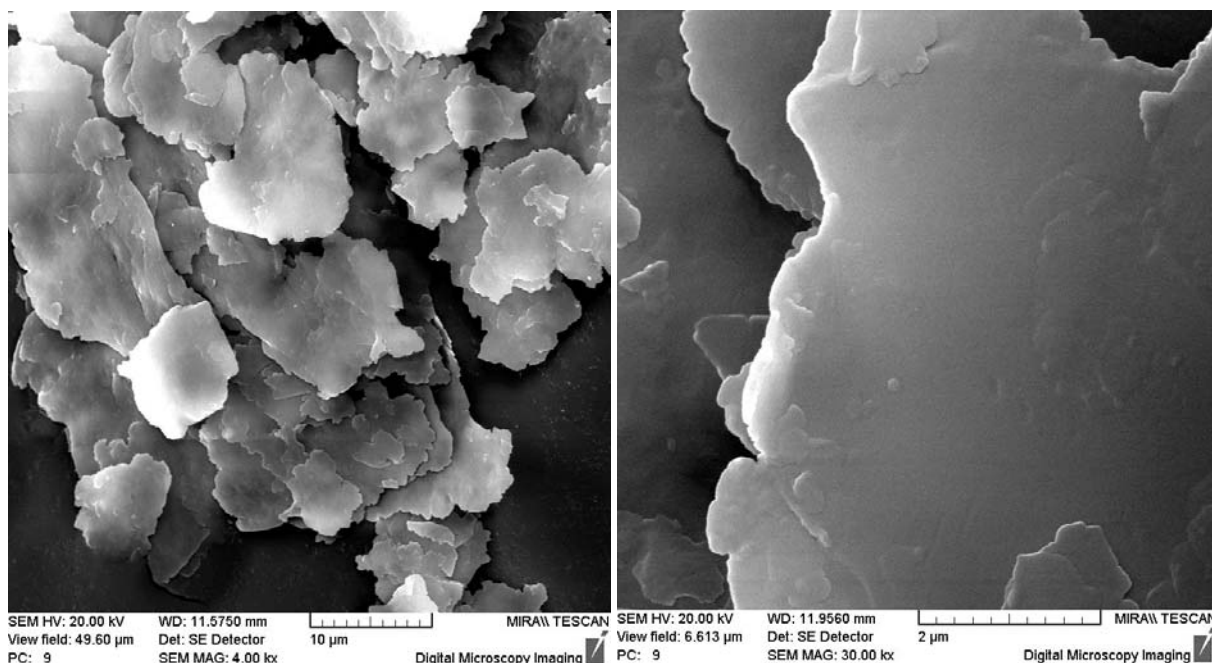


Рис. 5. Частицы алюминиевой пудры ПАП-2

2. Влияние размеров и формы частиц исходного дисперсного алюминия на структурные свойства пористых материалов. Для обеспечения полного превращения алюминия в гидроксид необходимо, чтобы характерный размер частиц алюминия был соизмерим с толщиной растворяющегося в процессе твердения поверхностного слоя. Из таких частиц пластинчатой формы толщиной $\sim 0,2$ мкм состоят пигментные алюминиевые пудры, например, марки ПАП-2, применение которой позволяет сформировать пористую наноструктурную керамику (ПНК) состава $\text{Al}(\text{OH})_3$ или Al_2O_3 [7]. Пудра ПАП-2 состоит из частиц пластинчатой формы с неровными краями (рис. 5).

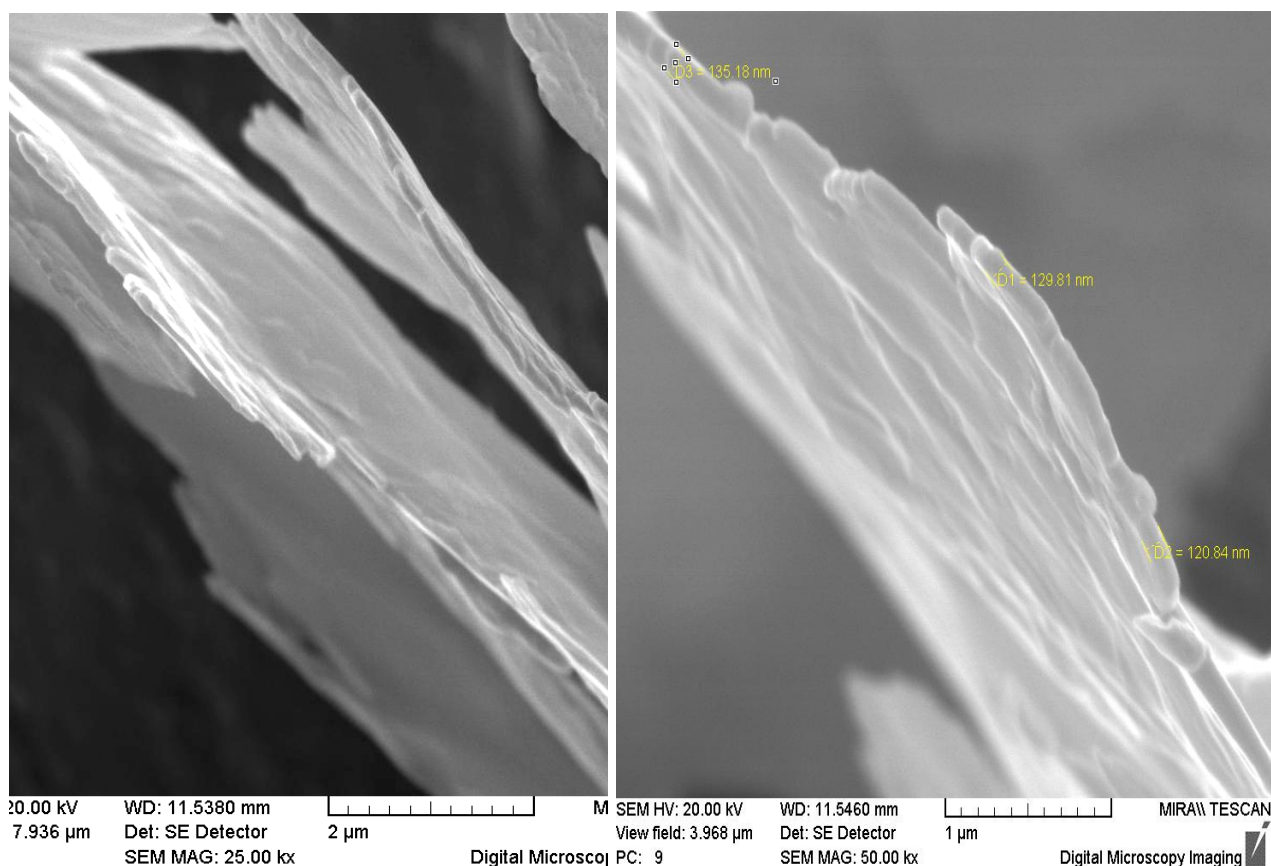


Рис. 6. Частицы алюминиевой пудры ПАП-2 (вид с торца)



а

б

Рис. 7. Образцы для исследования свойств ПНК

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

В процессе обработки первичного алюминия в шаровой мельнице происходит не только деформирование частиц, но и их частичное разрушение, поэтому их размер находится в доста-

точно широких пределах – от $\sim 10 \times 10$ мкм до $\sim 20 \times 40$ мкм. Толщина частиц пудры стандартом не регламентируется, однако является важным параметром для расчета процесса синтеза ПНК. Толщина частиц пудры (рис.6) находится в пределах 120...160 нм. Усредненные размеры частиц в сравнении со средними размерами сферических частиц алюминия приведены в таблице 1. Следует отметить, что, согласно аналитическим исследованиям [8], наличие тонких плоских частиц позволяет осуществлять полное превращение алюминия в гидроксид в течение 4-5 ч.

Исследование механической прочности, наноструктуры на СЭМ и адсорбционно-структурных свойств ПНК осуществляли на цилиндрических образцах $\varnothing 10 \times 10$ мм (рис. 7 а), сформированных в разъемной многоместной форме из коррозионно-стойкой стали. Процесс ГТС протекал при температуре не выше 100°C в течении 5-7 часов. Пористость образцов ПНК определяли по методике, изложенной в ГОСТ 18898–89. Все измерения, необ-

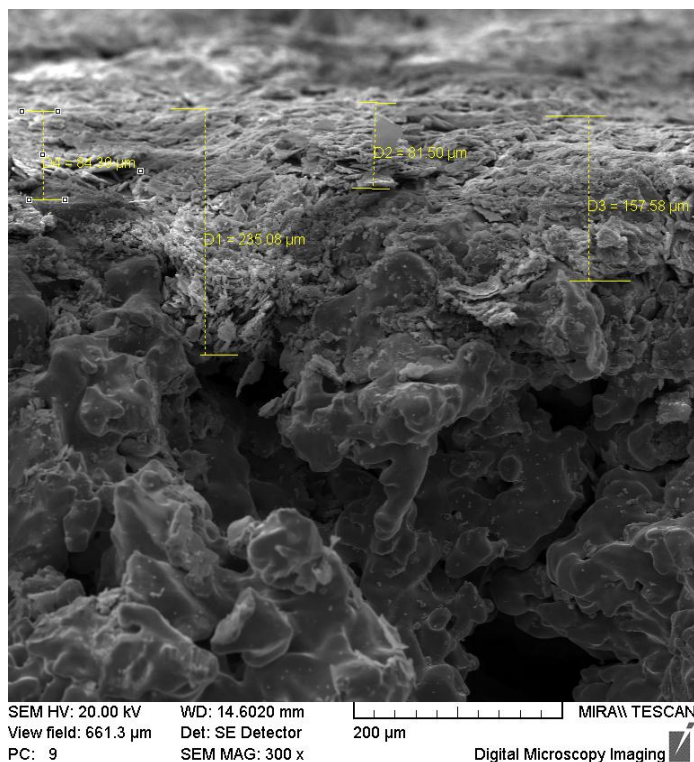


Рис. 8. Толщина слоя ПНК на титановой подложке

ходимые для расчета коэффициента проницаемости и размера пор проводили на эксперимен-

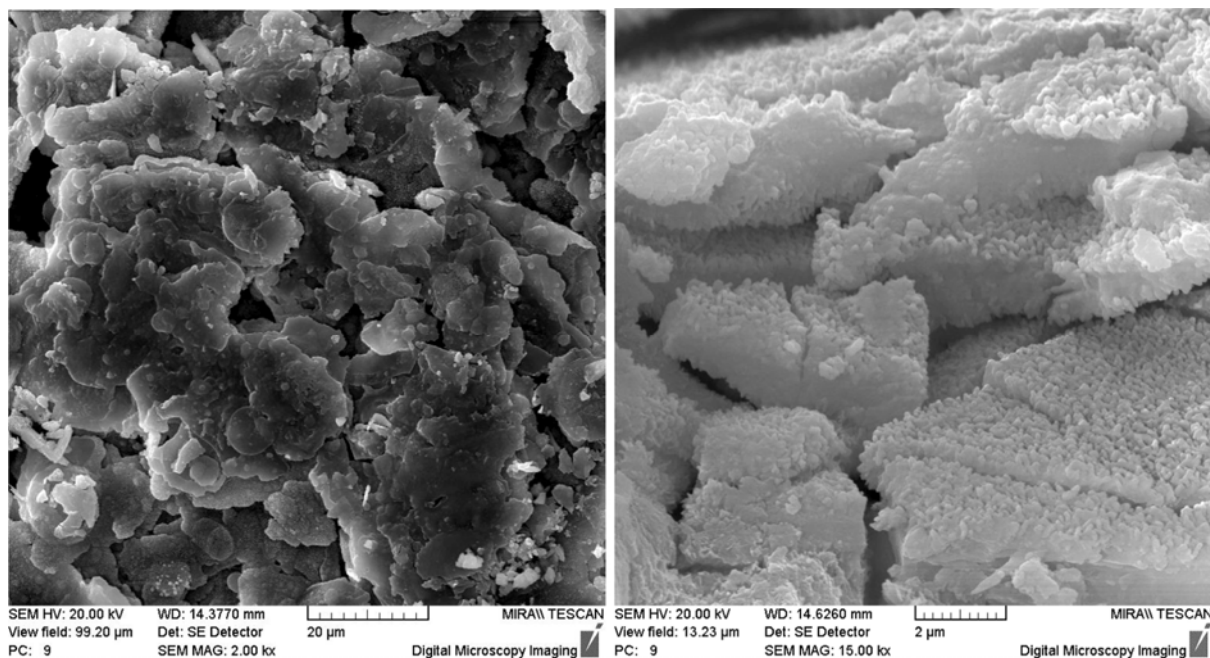


Рис. 9. Морфология слоя ПНК на титановой подложке

тальных образцах в форме диска размером $\varnothing 30 \times 3$ мм (рис. 7 б), выполненного методом порошковой металлургии из порошка титана марки ПТК (ТУ 14-1-2886-80) с размером частиц - 0,4...+0,315. Диски имели следующие характеристики пористой структуры: пористость-42%, коэффициент проницаемости- 16×10^{-12} м², максимальный и средний размер пор 60 и 44 мкм, соответственно. На поверхность дисков из суспензии наносили слой пигментной пудры и подвергали ГТС, в результате чего был сформирован слой ПНК на крупнопористой титановой подложке (рис. 8). Толщина слоя на дисках из титана составляет ~80 мкм, кроме того материал заполняет поры подложки на глубину от 160 до 285 мкм, что с учетом характерных размеров пластинчатых частиц обеспечивает регулярность пористой структуры. Размеры пор определяли методом вытеснения из них этанола по ГОСТ 26849-86. Коэффициент газопроницаемости определяли по ГОСТ 25283-93.

При нанесении из суспензии вследствие своей пластинчатой формы частицы пудры на поверхности титановой подложки располагаются параллельно ее поверхности (рис. 9). В процессе ГТС размер исходных частиц пудры практически не изменяется и находится в пределах от ~10×10 мкм до ~20×40 мкм, как у исходных частиц (рис. 5). Толщина частиц в процессе ГТС изменяется существенно и увеличивается почти на порядок, а алюминий превращается в пористый агломерат наночастиц байерита округлой формы, соединенных между собой контактами (рис. 9).

В таблице 1 [9] приведены структурные свойства материалов, полученных методом ГТС из дисперсного алюминия промышленных марок: АСД-1 (ТУ-48-5-226-87) и АСД-4 (ТУ-48-5-1-77), ПАП-2 (ГОСТ 5494-95). Предприятие РФ СУАЛ-ПМ производит дисперсный алюминий различных

Таблица 1. Структурные свойства пористых материалов, полученных ГТС из дисперсного алюминия различных марок

Марка дисперсного алюминия	Средний размер частиц порошка, мкм	Пористость, %	Коэффициент проницаемости, $K \times 10^{-13}$, м ²	Максимальный размер пор, мкм	Средний размер пор, мкм
АСД-1	25,5	~42	3,5	12,5	6,5
АСД-4	3,5	~42	0,43	4,5	~1
ПАП-2	~0,1×20×40	~42	18,5...21,4	61,5...65,6	21,9

марок, среди которых наиболее широко используемыми и массово производимыми являются ПА-1, ПА-2, ПА-3, ПА-4, АПЖ, АПВ, АСД-1, АСД-4, АСД-6, ПА-0-Т, АКД-12-С, ПАП-1, ПАП-2, ПП-1Т. Слой из порошков АСД также наносили из суспензии на крупнопористую подложку из порошка титана и подвергали ГТС. Из приведенной таблицы следует, что коэффициент проницаемости и размер пор зависят не только от размера частиц исходного дисперсного алюминия, но и от формы. В образцах композиционных материалов, полученных из порошков АСД с частицами сферической формы, наблюдается определенная зависимость размера пор и коэффициента проницаемости от размера частиц. Учитывая разброс размеров частиц, такая зависимость удовлетворительно описывается глобулярной моделью, в которой определяющими являются два главных параметра: диаметр глобул (частиц порошка) и плотность их упаковки. Согласно этой модели при пористости пористого материала (ПМ) ~40% реализуется ромбическая укладка частиц с координационным числом 8.

Гидравлическое сопротивление ПМ при прочих равных условиях определяется особенностью структуры и геометрии пор. Уменьшение гидравлического сопротивления наблюдается при увеличении размера пор, уменьшении извилистости поровых каналов и снижении шероховатости поверхности. Внутреннее пространство большинства реальных ПМ содержит систему сильно искривленных каналов нерегулярной формы с переменной площадью поперечного сечения. ПНК из пигментной алюминиевой пудры ПАП-2 имеет структуру в виде системы пористых пакетов (рис.10). Такая укладка формирует систему прямолинейных щелевидных пор, которая и предопределяет существенное отличие гидравлических свойств ПМ, полученного ГТС алюминиевой пудры. Несмотря на наличие множественных пересечений, изолированных областей, на-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

пример, в углах контактирующих пластинчатых частиц (рис. 10), при одинаковой пористости коэффициент проницаемости почти на порядок, а

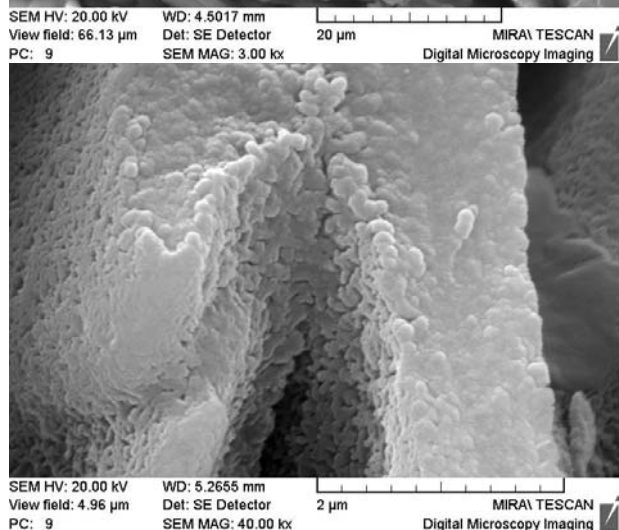
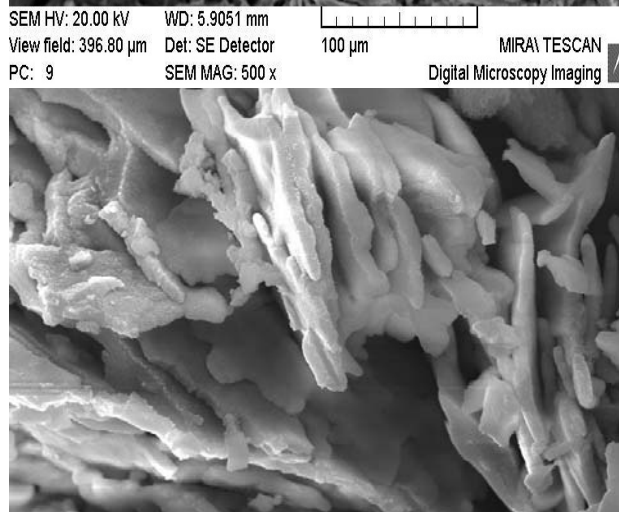
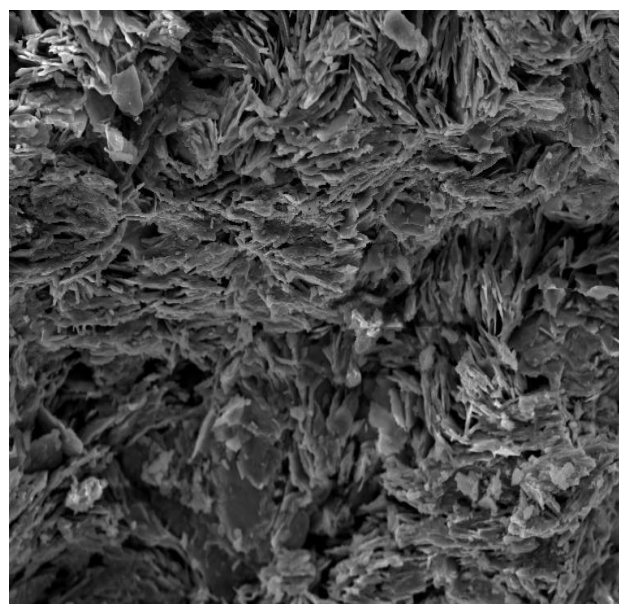


Рис. 10. Структура ПМ из пигментной пудры ПАП-2 ($\alpha=1$).

средний размер пор в три раза выше, чем у ПМ из порошка АСД-1 (таблица 1), причем степень превращения алюминия при ГТС пудры равна ~ 1 . Структура ПМ из порошка АСД-4 также сформирована композитными частицами $Al/Al(OH)_3$ (рис. 11, [10]). На поверхности частиц в процессе твердения формируется пористый слой, состоящий из соединенных контактами кристаллитов байерита. Размер пор и коэффициент проницаемости ПМ также есть функции размера частиц порошка.

Как известно, распространенным подходом к исследованию дисперсных материалов - коллоидов, аморфных металлов, бетонов, сыпучих смесей и ПМ, является моделирование их структуры с помощью системы твердых сфер или пересекающихся капилляров [11]. В [12] изучены различные формы упаковки частиц минералов, отличающихся слоистой структурой (слюда, тальк, перлит, графит, некоторые типы глин). Разработана математическая модель упаковки частиц пластинчатой формы, установлена связь между размерами частиц и диаметром вписанной окружности:

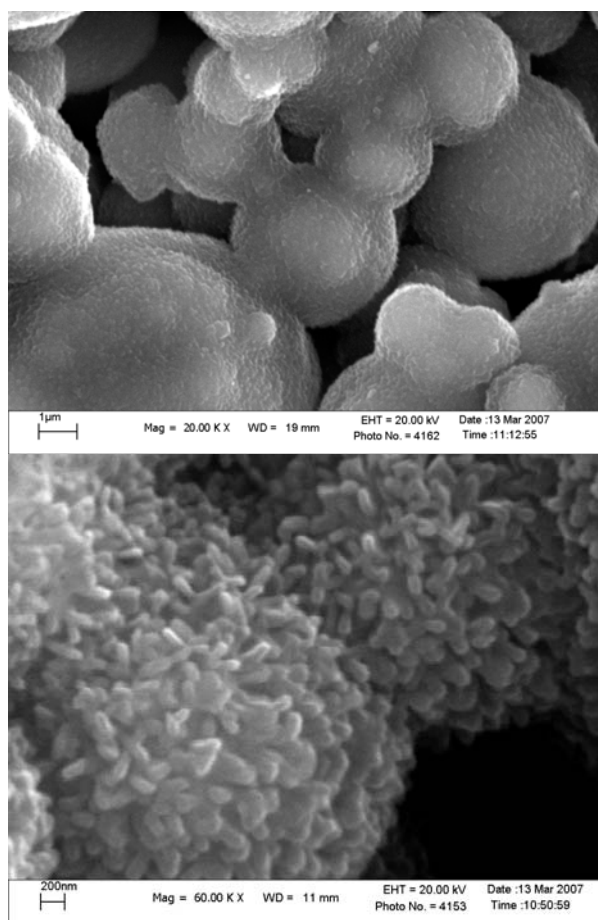
$$d \approx 1,5D,$$

из чего следует, что диаметр пор системы монодисперсных частиц пластинчатого типа больше максимального размера частиц. Это обстоятельство интересно тем, что указанные системы, обладая повышенным коэффициентом фильтрации, имеют большую сорбционную емкость, отличается большим водо- и воздухосодержанием, чем системы с распространенным типом упаковки - кубической, ромбоэдрической и т.д.

В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры ПМ, получаемых методами порошковой металлургии [13-16]. Как следует из таблицы, гидравлические характеристики ПМ можно изменять в достаточно широких пределах в зависимости от гранулометрического состава, формы частиц порошка и пористости материала. Коэффициент проницаемости ПНК из пигментной пудры не уступает значениям коэффициента проницаемости ПМ из порошков титана, меди или коррозионно стойкой стали с сопоставимым размером частиц. Данные свойства определяются преимущественно макропорами субмикронного размера (таблица 2). Вместе с тем, большую роль в свойствах ППМ, синтезированных

Таблица 2. Свойства пористых материалов, получаемых методами порошковой металлургии

Марка порошка	D частиц, мм	П	$K \times 10^{13}, \text{м}^2$	d пор. макс., мкм	d пор. сред., мкм	σ , МПа
БрОФ-10-1	-0,315+0,2	0,38	350	95	60	30-50
	-0,2+0,16	0,34	135	65	32	
ПМС	-0,315+0,2	0,39	40,6	53	39	20-40
	-0,16+0,1	0,32	14	26	19	
ПТЭ	-0,4+0,315	0,42	160	60	44	40-70
	-0,1+0,063	0,40	15	31	22	
X18H15	-0,315+0,2	0,31	22	35	20	60-100
	-0,1+0,063	0,27	4	12	6	
ПА	-0,315+0,2	0,30	200	105	75	14,5
	-0,03+0,01	0,34	2,6	7,5	4	18

Рис. 11. Структура ПМ из порошка А СД-4 ($\alpha=0,41$) [10].

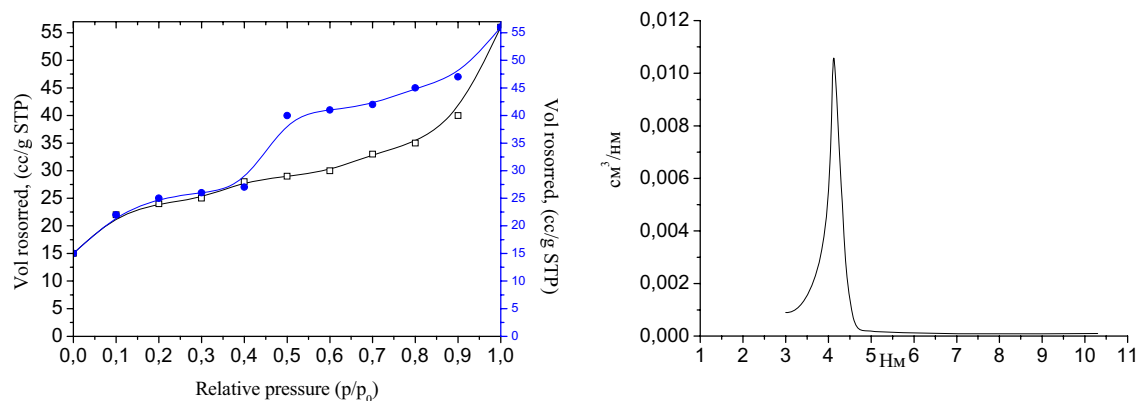
из алюминиевых порошков, играют и нанопоры (микро- и мезопоры), сформированные между кристаллитами байерита в процессе ГТС и последующей термической дегидратации. Данные характеристики оцениваются из адсорбционных свойств ППМ.

3. Особенности нанопористой структуры ПНК. Текстульные свойства ПНК (преобладающий диаметр пор, распределение пор по размерам, удельную поверхность) исследовали в Институте катализа СО РАН объемным методом на приборе ASAP 2400 Micromeritics по адсорбции азота при 77К. Термообработку ПНК осуществляли в изотермических условиях в муфельной печи в течение 1 ч.

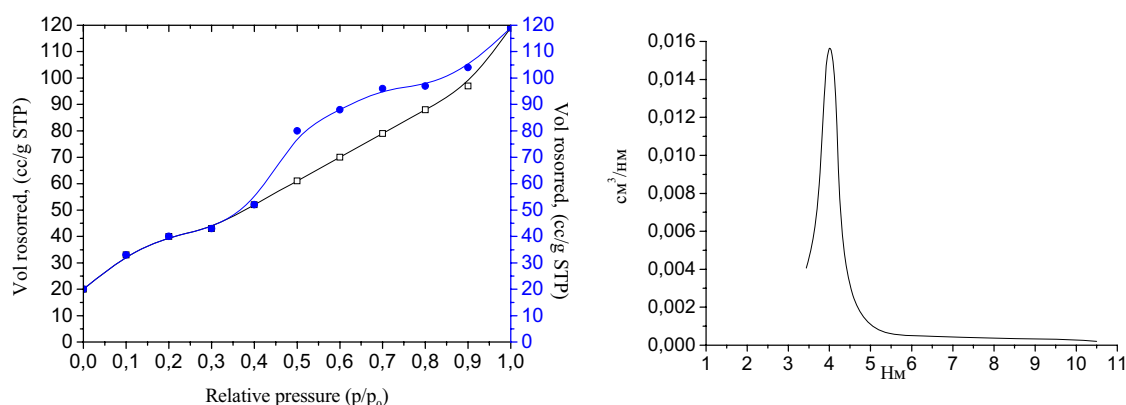
На рисунке 12 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота на ПНК, термообработанной при 120 и 550°C [17]. В области относительных давлений $p/p_0 \geq 0,4$ изотермы имеют характерные для мезопористых материалов петли гистерезиса, обусловленные переходом полимолекулярной адсорбции в капиллярную конденсацию, вследствие чего процессы конденсации и испарения не являются в точности обратимыми друг другу. Форма изотермы и наличие петель гистерезиса на графиках адсорбции-десорбции по классификации IUPAC позволяет отнести их к изотерме типа IV [18]. Десорбционная ветвь изотермы на начальной стадии процесса десорбции снижается полого, а затем при $p/p_0 \sim 0,5$ – резко до соединения с ад-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

сорбционной ветвью. Такая петля характерна для адсорбентов со сквозными капиллярами и примерно одинаковым эффективным радиусом (например, для алюмосиликатов). Изотерма IV типа позволяет определить емкость монослоя газа-адсорбата на исследуемом образце и рассчитать его удельную поверхность. Для расчета распределения пор по размерам с помощью уравнения Кельвина в изотермах используется область с гистерезисом. С увеличением температуры термообработки до 550 °С форма изотерм существенно не меняется, несколько уменьшается



a)



б)

Рис. 12. Изотермы адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам в ПНК из ПАП-2, термообработанной при: а – 120°С и б – 550°С.

ширина петли гистерезиса и увеличивается сорбционный объем пор с 57 см³/г (рис. 12 а) до 120 см³/г (рис. 12 б). При этом средний эффективный радиус пор не изменяется, находится в очень узком диапазоне размеров (рис. 12 а, б) и составляет ~4,5 нм, в тоже время удельная поверхность увеличивается в 1,5 раза.

В таблице 3 приведены результаты исследования характеристик мезопористой структуры ПНК. Рост удельной поверхности после термообработки при 550°С обусловлен термической дегидратацией байерита и образованием активного γ -Al₂O₃. При этом размер пор не изменяется, но увеличивается количество пор, о чем свидетельствует двукратное увеличение объема пор.

Таким образом, ГТС пористого материала из порошкообразного алюминия приводит не просто к гидратационному твердению порошка с образованием керамометалла, но и к формированию нанопористой структуры.

Таблица. 3. Текстульные свойства пористой нанокерамики в зависимости от температуры термообработки

Температура обработки, °C	Состав ПНК	Удельная поверхность, S_w , м ² /г	Объем микро- и мезопор, V , см ³ /г	Диаметр мезопор, d , нм
120	Al(OH) ₃	86	57	4,5
550	γ -Al ₂ O ₃	121	120	4,5

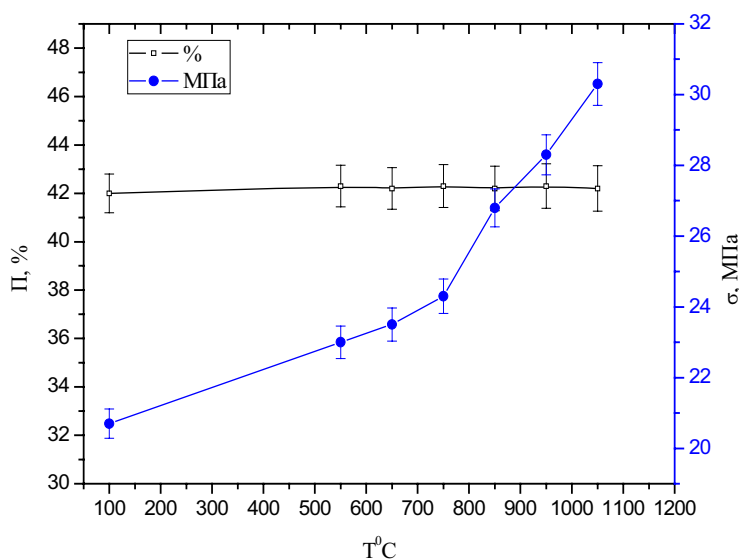


Рис. 13. Зависимость пористости и предела прочности ПНК из пигментной пудры ПАП-2 от температуры термообработки.

4. Влияние температуры термообработки на свойства ПНК. Известно, что при термическом воздействии (например, в условиях высокотемпературной каталитической реакции) наносистемы претерпевают значительные изменения структуры и свойств, поэтому представляет значительный интерес информация о влиянии температуры термообработки на механическую прочность, размер и форму структурообразующих элементов ПНК. Суммарная пористость ПНК (рис. 13) не зависит от температуры термообработки и остается постоянной во всем диапазоне температур (100-1050 °C). Такое поведение пористого тела может быть объяснено перераспределением материала наноси-

стемы, характерное для процесса «внутреннего спекания». Рост предела прочности ПНК, однозначно, обусловлен ростом контактов между наночастицами оксида алюминия при спекании. Перегиб в графической зависимости предела прочности от температуры спекания обусловлен изменением механизма спекания при температурах выше 800 °C.

Как было установлено методом СЭМ, ПНК представляет собой пористый композит, имеет типичную иерархическую структуру, в которой присутствуют поры нескольких масштабных уровней в определенном соотношении и распределении в пространстве [19]. ПНК состоит из нанокристаллитов байерита округлой формы, соединенных контактами (рис. 14 г). Нанокристаллиты собраны в пористые пластины толщиной ~0,5...1 мкм (рис. 14 б, в) и формируют мезопористую структуру со средним размером пор 4,5 нм. В свою очередь, пористые пластины формируют систему щелевидных пор (рис. 14 а, б) в пористых пакетах с переменной площадью поперечного сечения.

Количественный стереологический анализ образцов ПНК, проведенный с помощью программного комплекса обработки и анализа изображений «Autoscan», показал, что толщина пористых пластин составляет 0,6...0,7 мкм (рис. 15, 17 а), что находится в пределах погрешности статистической обработки. Основываясь на результатах измерений толщины пластин, а также на результатах измерений диаметров кристаллитов (рис. 16, 17 б), можно утверждать, что в исследуемом диапазоне температур спекания на всех масштабных уровнях иерархической пористой структуры усадка не происходит. Эти результаты свидетельствуют о доминировании поверхностной диффузии.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

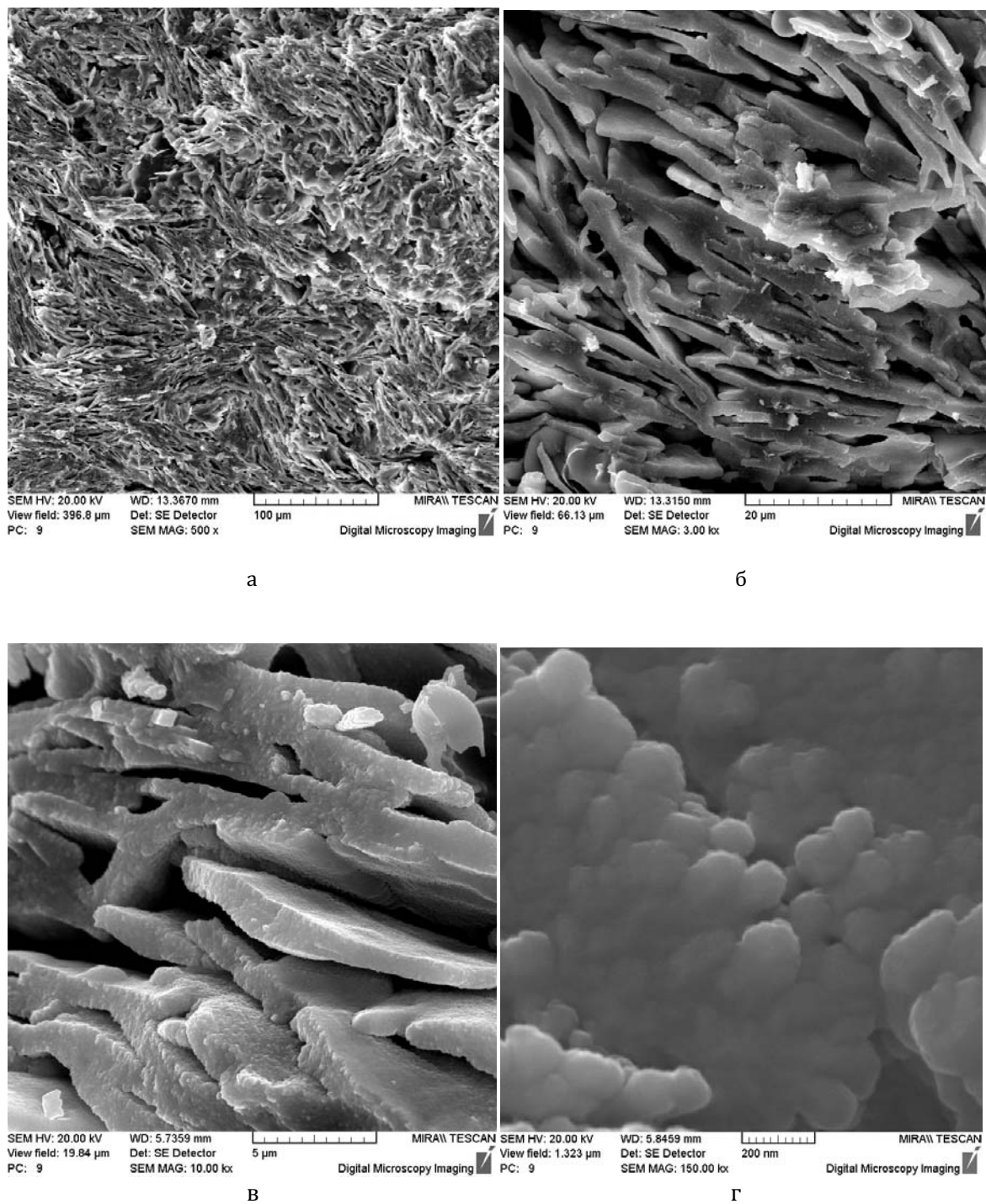
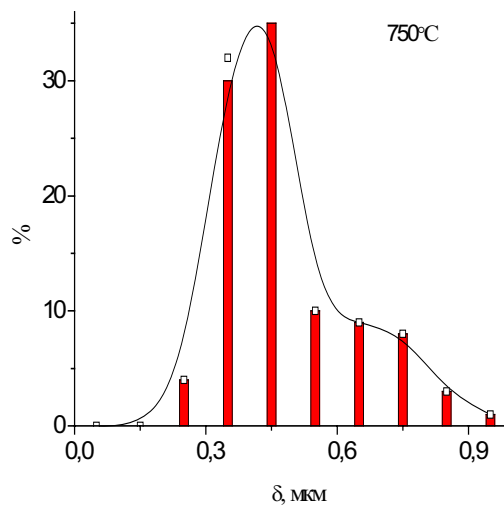
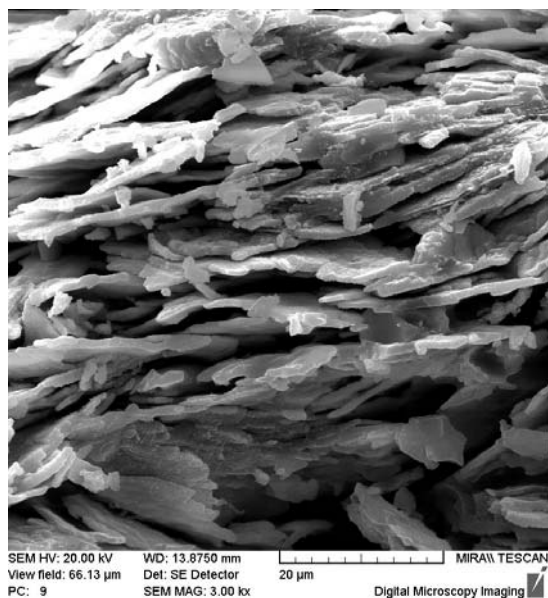
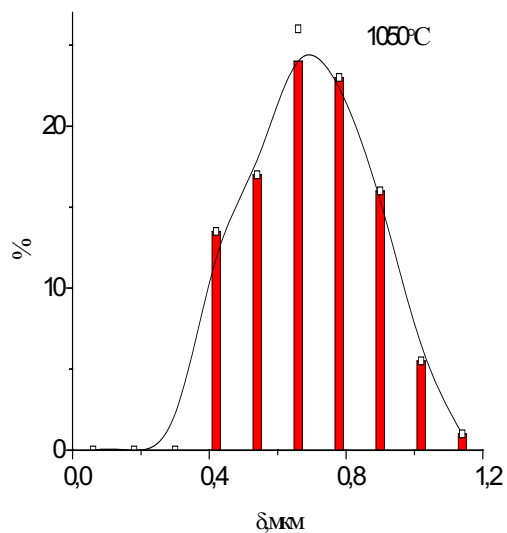
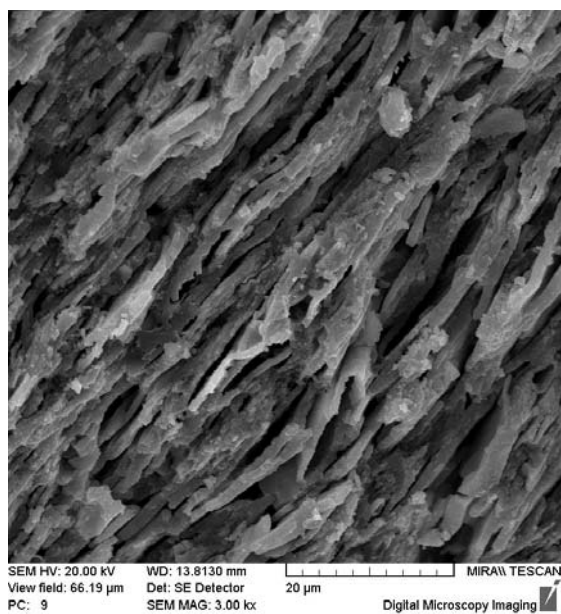


Рис. 14. Микроструктура ПНК



а



б

Рис. 15. СЭМ-фото и результаты количественного стереологического анализа толщины пористых пластин ПНК после термообработки при 750°C (а) и 1050°C (б).

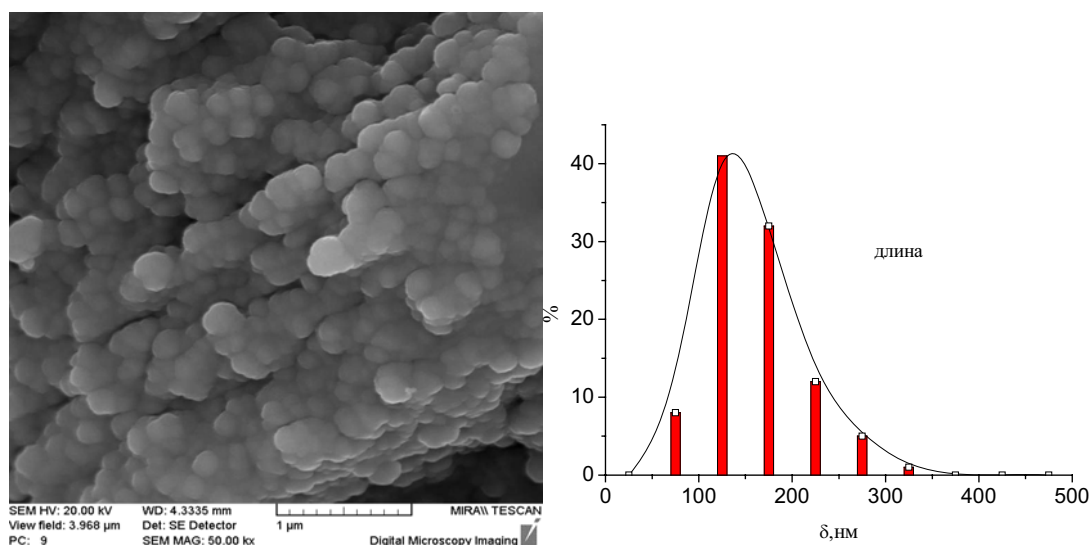


Рис. 16. СЭМ-фото и результаты количественного стереологического анализа диаметра нанокристаллитов ПНК после термообработки при 1050 $^{\circ}\text{C}$.

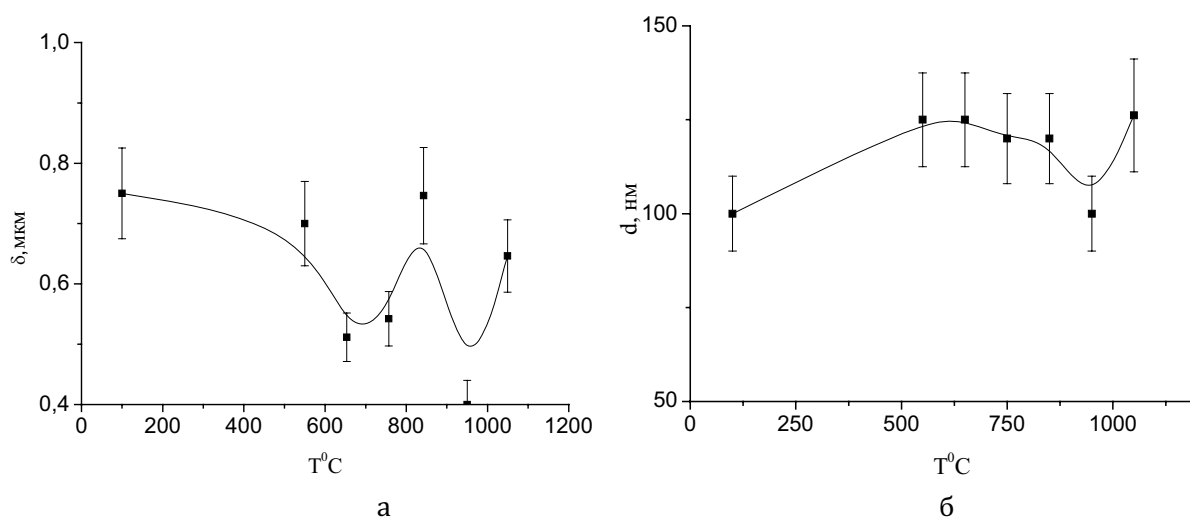


Рис. 17. Зависимость толщины пластин (а) и диаметра кристаллитов (б) от температуры спекания ПНК

Многочисленными экспериментами установлено, что в процессе спекания наноструктурных материалов, например, адсорбентов и катализаторов с неоднородной пористой структурой на основе Al_2O_3 , происходит уменьшение удельной поверхности, объема мезопор и увеличение эффективного размера мезопор [20]. Результаты измерения удельной поверхности ПНК (таблица 4) иллюстрируют интенсивное и непрерывное ее сокращение уже при температурах 750 $^{\circ}\text{C}$ и выше. В тоже время, существенное уменьшение объема мезопор и почти двукратное увеличение их диаметра происходит только при 1050 $^{\circ}\text{C}$. Такое поведение при спекании характерно для всех наносистем. Так в [21] при спекании наночастиц диоксида циркония установлено снижение удельной поверхности почти в 3 раза.

Таблица 4. Текстульные свойства ПНК

Температура обработки, °С	Удельная поверхность, S_w , м ² /г	Объем микро- и мезопор, V , см ³ /г	Диаметр мезопор, d , нм
120	86	0,07	4,7
550	121	0,16	4,7
650	116	0,16	4,9
750	107	0,16	5,0
850	98	0,21	5,9
950	75	-	-
1050	24	0,12	9,5

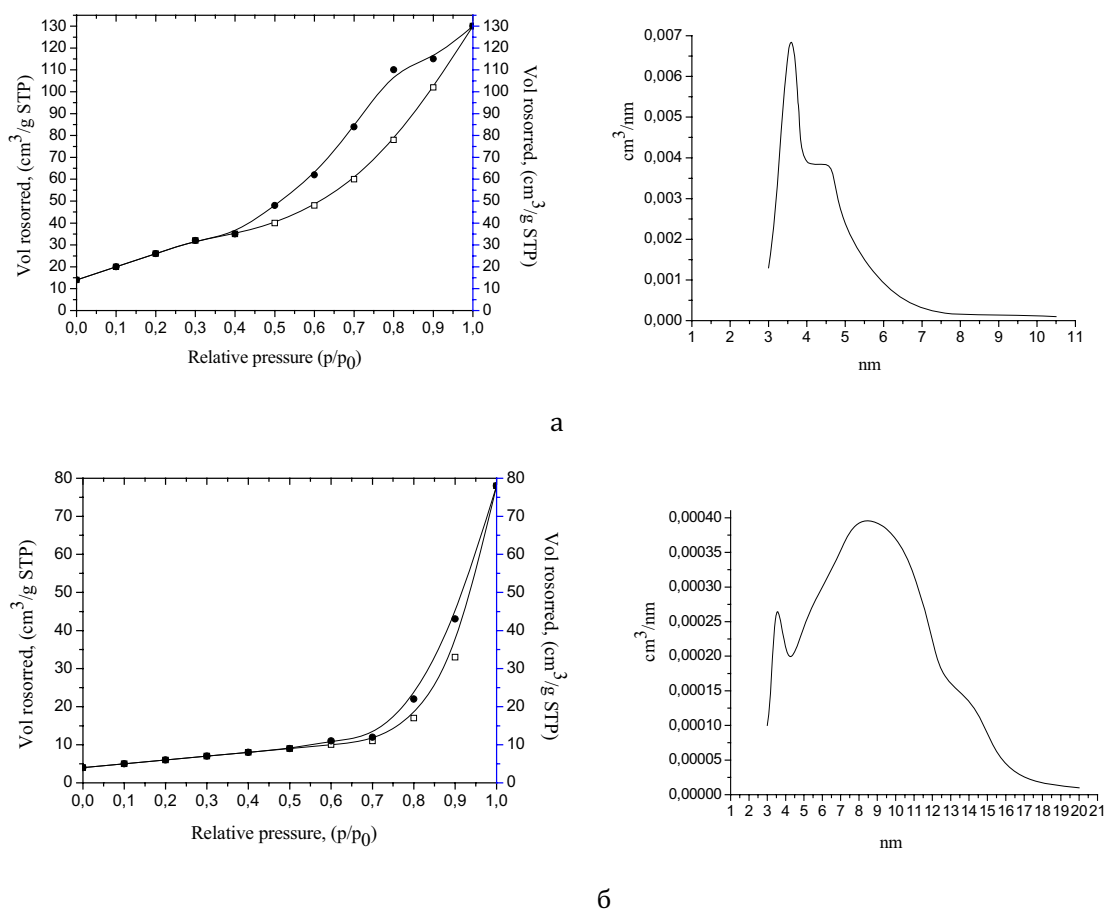


Рис. 18. Изотермы адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам в ПНК, термообработанной при: а – 850°С и б – 1050°С.

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 18), как и на исходной ПНК (рис. 12), имеют характерные петли гистерезиса в области относительных давлений $p/p_0 \geq 0,4$ (для образцов под-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

вергнутых термообработке при 120 °С, 650 °С, 750 °С – $p/p_0=0,4$; 850 °С – 0,47; 1050 °С – 0,55). Это свидетельствует о существенном изменении пористой структуры ПНК, и образовании более крупных мезопор. Наличие петель гистерезиса на графиках адсорбции-десорбции по классификации IUPAC [18] позволяет отнести их к изотерме типа IV. С увеличением температуры термообработки характер изотерм существенно меняется только при 1050 °С, одновременно уменьшается ширина петли гистерезиса. Величина адсорбции с ростом температуры возрастает и снижается только при 1050 °С (120 °С – 57 см³/г, 650 °С, 750 °С – 120 см³/г, 850 °С – 130 см³/г, 1050 °С – 80 см³/г). Специфическая особенность наночастиц состоит в том, что значительная часть составляющих их атомов расположена на поверхности. Вследствие этого начальная стадия спекания наноструктурной керамики контролируется поверхностной диффузией и начинается уже при 650°С, о чем свидетельствует постоянное уменьшение удельной поверхности. Т.е., чем выше дисперсность системы, ее удельная поверхность и плотность упаковки спекаемых частиц, тем больше поверхностная энергия и движущая сила процесса спекания. В то же время изменение объема микро- и мезопор и диаметра мезопор не так однозначно зависит от температуры (таблица 4). Только при температуре 1050°С наблюдается почти двукратное уменьшение объема пор и двукратное увеличение их диаметра (табл. 4, рис. 18 б). Механизм спекания ультрадисперсных частиц в определенной степени можно отнести к «внутреннему» спеканию [22–24], когда процесс укрупнения частиц и уменьшение свободной поверхностной энергии системы не сопровождается усадкой.

5. Применение пористых материалов, получаемых методом ГТС, в катализе. Авторы [25] в своем обзоре методов получения катализаторов показали перспективность применения разработанных материалов в гетерогенном катализе. Для получения блочного катализатора нового типа в [26,27] предложено дисперсный алюминий смешивать с активным компонентом – порошкообразным ZrFe, загружать смесь в форму и подвергать ГТС или гидратационному твердению при 100..250 °С и соответствующем давлении водяного пара. Инкапсулирование активного компонента со средним размером частицы 0,375 мкм в пористом Al₂O₃/Al кермете позволяет в 4 раза увеличить каталитическую активность по сравнению с активным компонентом с размером частиц 2,5 мкм. Этот эффект, вероятнее всего, обусловлен макропористой структурой пористого керамико –металлического тела. Однако, уменьшение на порядок размера частиц ZrFe, заключенных в структуру Al₂O₃/Al кермета, не привело к существенному увеличению производительности, особенно по жидким углеводородам [25]. Недостаточный эффект, по мнению авторов, в этом случае вызван влиянием продуктов гидротермальной обработки, которые экранируют поверхность активного компонента и блокируют активные участки, нивелируя таким образом эффект увеличения дисперсности активного компонента.

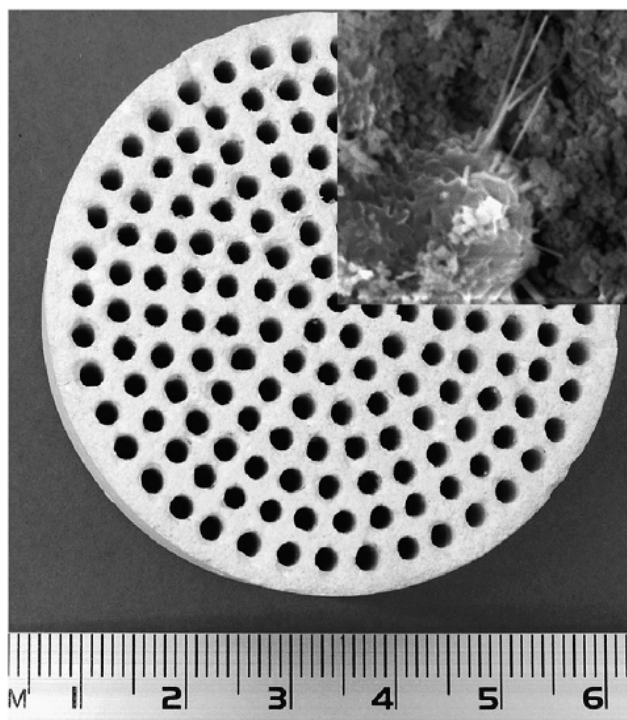


Рис. 19. Сотовый блочный носитель для катализатора CeO₂/Al₂O₃, методом ГТС с последующей термообработкой при 1200°С.

тора нового типа в [26,27] предложено дисперсный алюминий смешивать с активным компонентом – порошкообразным ZrFe, загружать смесь в форму и подвергать ГТС или гидратационному твердению при 100..250 °С и соответствующем давлении водяного пара. Инкапсулирование активного компонента со средним размером частицы 0,375 мкм в пористом Al₂O₃/Al кермете позволяет в 4 раза увеличить каталитическую активность по сравнению с активным компонентом с размером частиц 2,5 мкм. Этот эффект, вероятнее всего, обусловлен макропористой структурой пористого керамико –металлического тела. Однако, уменьшение на порядок размера частиц ZrFe, заключенных в структуру Al₂O₃/Al кермета, не привело к существенному увеличению производительности, особенно по жидким углеводородам [25]. Недостаточный эффект, по мнению авторов, в этом случае вызван влиянием продуктов гидротермальной обработки, которые экранируют поверхность активного компонента и блокируют активные участки, нивелируя таким образом эффект увеличения дисперсности активного компонента.

В [25] приведен также другой пример перспективности разработанного макропористого материала в гетерогенном катализе. Мелкие гранулы промышленного катализатора GIAP-16, приготовленные по технологии «гидравлических цементов» имеют более высокую производительность в реакции реформинга ме-

тана, чем катализатор на основе пористого $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ кермета, содержащего инкапсулированный порошкообразный активный компонент $-\text{LaNiOx}$. По мнению авторов, это является следствием более равномерного распределения активного компонента в гранулах GIAP-16. Однако, в случае более крупных гранул катализатора GIAP-16, катализатор на основе пористого $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ кермета имел более высокую производительность из-за наличия ультрамакропор размером в десятки мкм, которые не присутствуют в катализаторе, полученном по технологии «гидравлических цементов».

Текстура пористого носителя также играет важную роль для высокотемпературных катализаторов, приготовленных на основе пористого $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ кермета, подвергнутого высокотемпературной термообработке и окислению остаточного алюминия, поскольку макропористая структура сохраняется в сформированном корунде. По сравнению с промышленным катализатором NIAP-18, производительность по реформингу метана катализатора, приготовленного пропиткой полученного пористого корундового материала, выше.



Рис. 20. Пористые керамометаллические трубки – носители для каталитических мембран.

Инкапсуляция различных типов порошкообразных активных компонентов в пористой матрице $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ или пропитка матрицы растворами солей позволяет получать сложные оксидные системы, которые можно использовать в каталитических процессах с высокой избирательностью. Например, инкапсулирование CeO_2 и NiCr в совокупности с пропиткой растворами солей LaNiOx и Pt позволяет синтезировать эффективные катализаторы для частичного окисления метана в газовом синтезе [25]. В некоторых сложных смесях, содержащих CeO_2 и NiCr , катализатор имеет более низкую температуру зажигания реакции.

Несмотря на то, что варьирование условий и типа алюминиевых порошков позволяет изменять в широких пределах свойства нанопористой оксидной компоненты в керметах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, существенные ограничения в их использовании вносят экономические и технологические проблемы.



Рис. 21. Общий вид гранулированных носителей, использованных для приготовления катализаторов дегидрирования легких углеводородов

В частности, для использования керметов в качестве носителей для катализаторов важнейшим является вопрос стоимости и безопасности использования. С этой точки зрения, порошки типа АСД-1 или близкий к нему по размеру частиц ПА-4 являются более перспективными. Недостатком этих порошков является низкая активность в ГТО, и как следствие, малая удельная поверхность и влагоемкость. Последние факторы являются чрезвычайно важными при приготовлении катализаторов методом пропитки. Для развития этих параметров были синтезированы носители путем смешения алюминиевых порошков с порошком продукта термохимической активации гиббсита – продукт ТХА. Продукт ТХА представляет собой аморфный оксид алюминия,

полученный в импульсном режиме дегидратации гиббсита и характеризующийся высокой химической активностью и способностью к регидратации в псевдобемит в среде паров воды [28].

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

При синтезе керметов продукт ТХА является исходным веществом для дополнительно образующегося нанопористого оксида алюминия в макропорах кермета. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости соответствующих прокаленных керметов в виде гранул сечением 3х3 мм и длиной 3-5 мм растворами соединений предшественников активного компонента – хромового ангидрида, с соединениями промотирующих добавок [29]. В данном разделе представлены результаты исследования текстурных свойств носителей и каталитические свойства получаемых из их основе алюмохромовых катализаторов реакции дегидрирования изобутана (Рисунок 21).

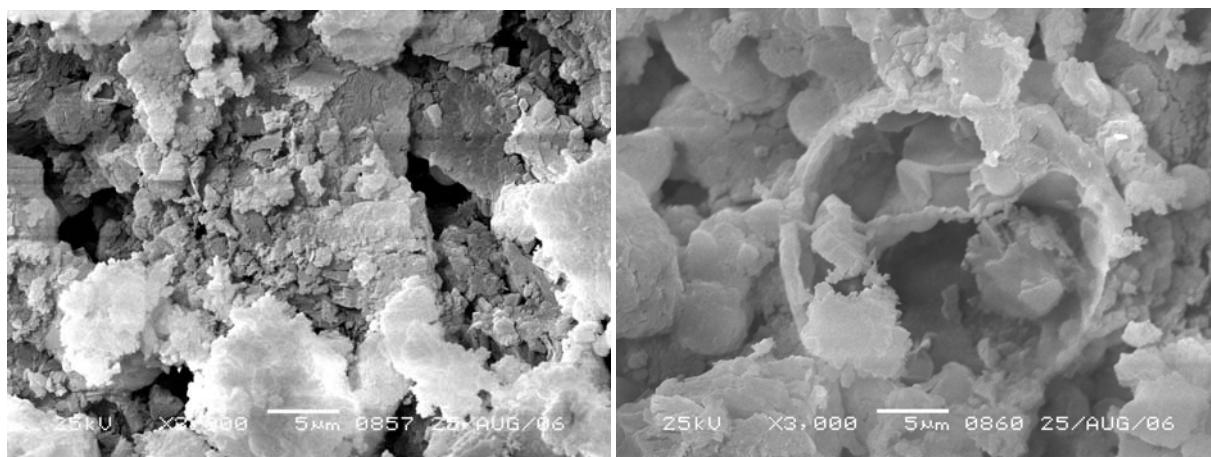


Рис. 22. СЭМ-фото излома образца гранулы с ТХА.

Как видно из сопоставления рис. 1 и рис. 22, рельеф поверхности керметов с ТХА существенно изменяется по сравнению с керметами из чистого порошка алюминия. Прежде всего, это результат введения большого количества гидроксида алюминия, агрегаты которого имеют неправильную форму, существенно отличную от округлой (рис. 22 а). Другой причиной отличия рельефа является высокая температура термообработки (700 °С), способствующая плавлению алюминия и его вытеканию из нанопористых керамических сфер, образованных при ГТО и прокаливании (Рис. 22 б). Однако, этот процесс не приводит к разрушению гранул керамометаллического носителя и существенному ухудшению его мезопористой структуры, представленной в таблице 5.

Таблица 5. Текстурные характеристики гранулированных алюминий-оксидных носителей – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (температура термообработки – 700 °С) с различным содержанием продукта ТХА в шихте с алюминием марки ПА-4.

% мас. ТХА в шихте	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микро- и мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр микро- и мезопор, нм
60	97	0,25	0,35	7,3
50	87	0,20	0,34	6,8
40	78	0,16	0,33	5,7
30	64	0,12	0,27	5,9

Как видно из таблицы 5, увеличение содержания ТХА в исходной шихте приводит к монотонному увеличению удельной поверхности, объема и среднего диаметра нанопор. Общий

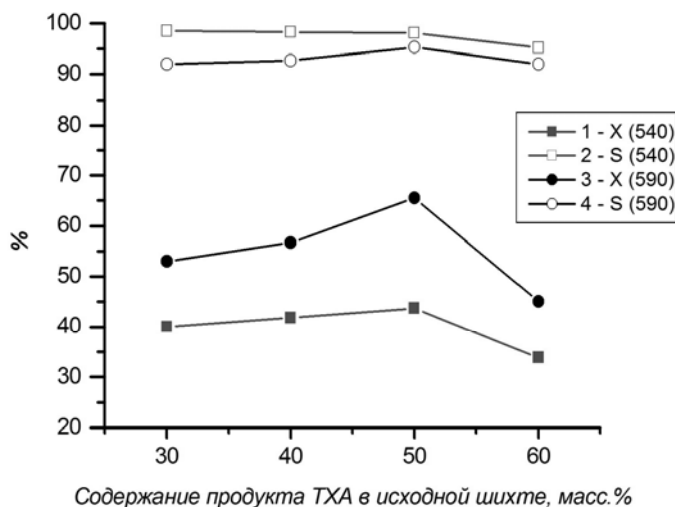


Рис. 23. Зависимость конверсии изобутана (1,3) и селективности (2,4) в реакции дегидрирования изобутана при 540°C (1,2) и 590°C (3,4) на катализаторах $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, от содержания продукта ТХА в исходной шихте

через максимум для образца, содержащего 50% ТХА (рис. 23). Этот же образец характеризуется и наибольшей селективностью по маршруту дегидрирования изобутана. Возможно, именно, этот состав обеспечивает оптимальную пористую структуру носителя. В частности, из рисунка 24

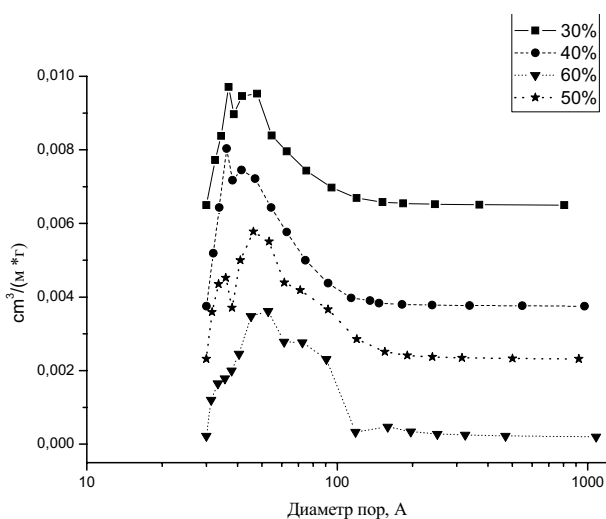


Рис. 24. Распределение мезопор по размерам для керамометаллических носителей $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ с различным содержанием ТХА в исходной шихте (по данным из изотерм десорбции азота)

видно, что мезопористая структура носителя включает как мезопоры в области 3-4 нм (узкий пик), так и поры большего диаметра 6-8 нм. Рост всех параметров мезопористой структуры обеспечивается за счет роста именно больших мезопор, а доля маленьких при этом, уменьшается (рис. 24). Для оптимального образца «50» существует определенное соотношение между этими двумя типами пор, которое заметно уменьшается, для образца «60» (см. таблицу 4). По-видимому, данная пористая структура обеспечивает оптимальную структуру или размер активного компонента катализатора. Развитая макропористая структура гранул носителя (размер 3-5 мм) снимает проблемы внутридиффузионного торможения, характерные для гранулированных катализаторов, что обеспечивает высокую степень превращения изобутана,

объем пор, который включаем помимо микро- и мезопор, также макропоры и ультрамакропоры, образованные пустотами между частицами алюминия, агрегатами оксида алюминия, образовавшимися при разложении ТХА, а также полыми сферами, также увеличивается. При этом, доля нанопор увеличивается с 44 до 67%. Применение только порошков алюминия не позволяет обеспечить такую развитую нанопористую структуру в керметах.

Вместе с тем, каталитические характеристики алюмохромовых катализаторов в зависимости от исходного содержания продукта ТХА в исходной шихте при синтезе кермета изменяются немонотонно. Так, конверсия изобутана с ростом содержания ТХА в исходной шихте проходит

6. Применение оксид-алюминиевых керметов для изготовления капиллярных структур тепловых труб. В настоящее время наиболее перспективными в системах охлаждения и термоконтроля космических аппаратов являются тепловые трубы (ТТ) с капиллярной струк-

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

турой (КС) в виде аксиальных канавок прямоугольной, трапецевидной или омегаобразной формы, которые изготавливают методом экструзии как единое целое совместно с корпусом из алюминиевого сплава АД-31 по российскому стандарту (ГОСТ 4784-74) или сплавов 6060, 6061, 6063 по американскому стандарту (AMS 4116) (рисунок 25) [31]. Для увеличения теплопередачи такой ТТ необходимо увеличить поверхность испарения, например, путем изменения геометрии профиля – уменьшения глубины канавок и увеличения их количества. Однако возможности этого метода в настоящее время практически исчерпаны.

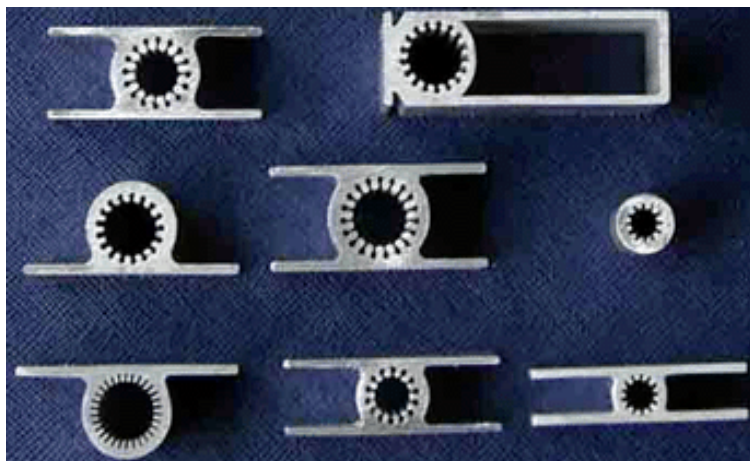


Рис. 25 Алюминиевые профили с капиллярной структурой в виде аксиальных канавок

Дальнейшее усовершенствование ТТ с аксиальными канавками возможно за счет нанесения на поверхность канавок КС в виде тонкого слоя. Эксперименты, проведенные в [32] показали, что процесс теплообмена в испарителе ТТ с канавками и пористым покрытием существенно интенсивнее по сравнению с аналогичным процессом в ТТ с канавками без пористого покрытия. Авторы [33-35] для получения КС предложили использовать оксид алюминия, который химически пассивен при контакте с большинством теплоносителей, таких как, например, аммиак, вода, пропилен, ацетон, а также спирты, включая этанол, метанол и т.п.

В перечисленных выше публикациях впервые проанализированы и обобщены результаты исследований структурных, теплофизических, капиллярно-транспортных и прочностных свойств КС на основе оксида алюминия. Для формирования КС использовали порошки оксида алюминия со средним размером частиц 5 мкм и 0,5 мкм, спеченные на воздухе. Коэффициент проницаемости спеченного материала составил (0,3-

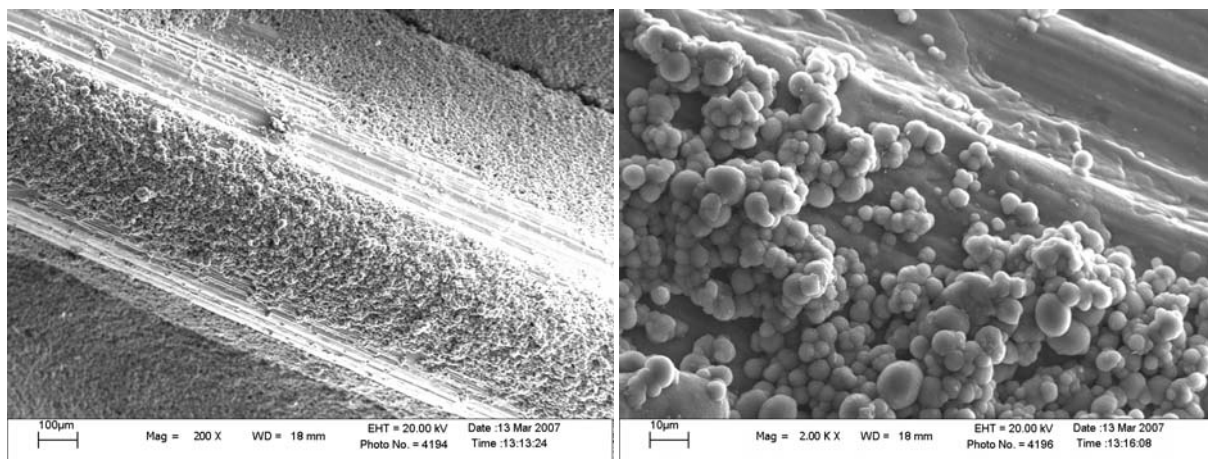
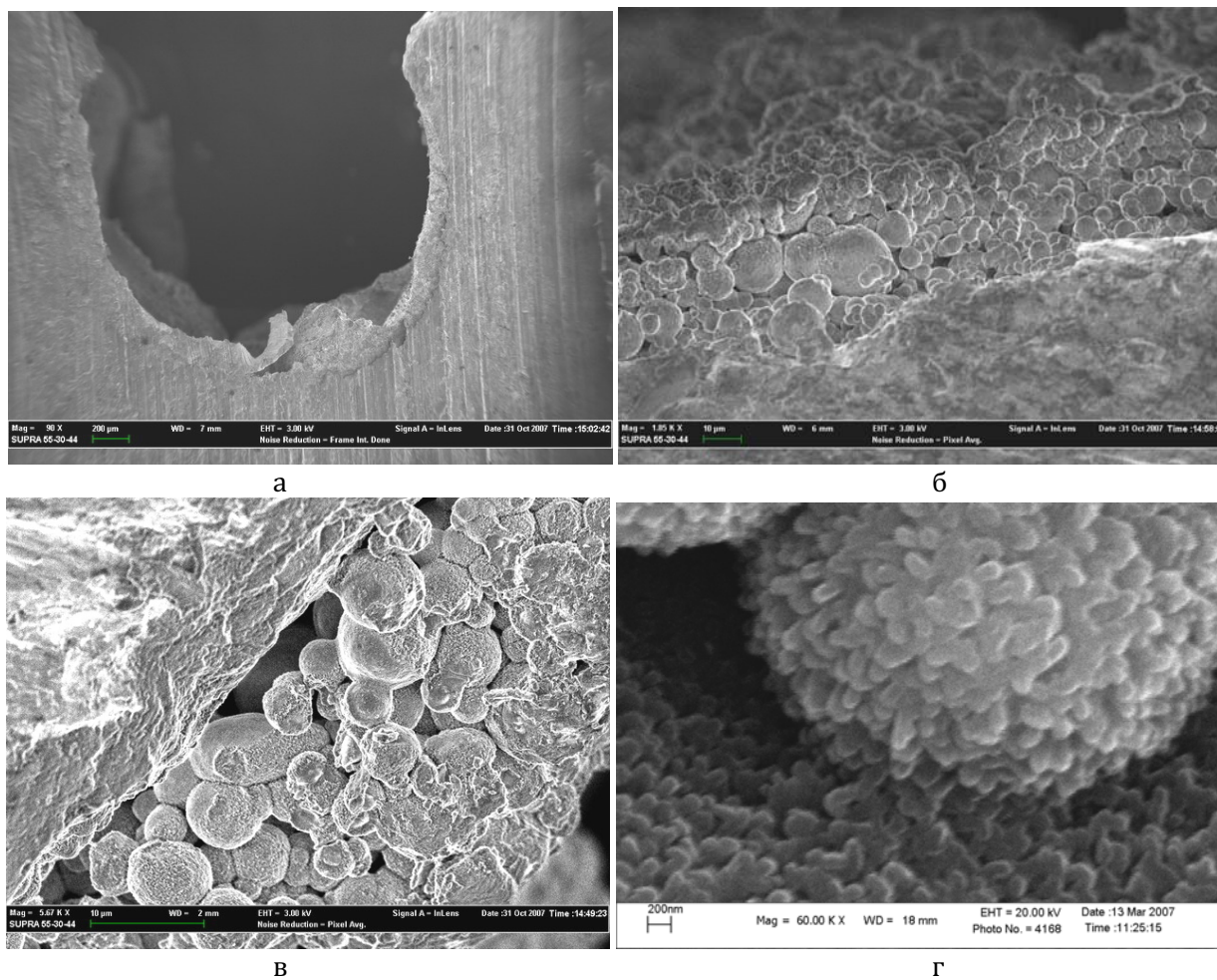


Рис. 26. Неравномерный пористый слой на Ω-образных канавках

$0,7) \times 10^{13} \text{ м}^2$, коэффициент теплопроводности 1,2-2,1 Вт/м×К, размер пор, определенный методом ртутной порометрии, 4-6 мкм, пористость 60-65%. Механическая прочность спеченного материала при сжатии в зависимости от пористости в диапазоне пористости КС 55-75 % для спеченных образцов диаметром 12 мм и высотой 12 мм составила 9...24 МПа для порошка со средним размером частиц 5 мкм и 18...27 МПа для порошка со средним размером частиц 0,5 мкм. Авторы [33-35] не приводят режимов спекания, а также не указывают каким образом КС размещена в корпусе ТТ, однако сама идея формирования КС на основе оксида алюминия представляется.

Рис. 27. СЭМ-фото пористого слоя на Ω -образных канавках ТТ

Для проведения экспериментов использовали профиль EURO HEAT PIPES (ЕНР, Бельгия) с Ω -образными канавками. При нанесении и закреплении слоя с требуемой толщиной, пористостью и размером пор необходимо было решить ряд сложных научных и технологических задач, связанных с выбором исходного материала, его нанесением и закреплении на внутренней поверхности профиля. Другой не менее сложной проблемой было измерение толщины слоя на внутренней поверхности профиля. С учетом сложности профиля и малой толщины слоя для оценки ее толщины был использован метод СЭМ (LEO 1455VP фирмы «Карл Цейс», ФРГ), позволяющий не только с большой точностью измерить толщину, но и зафиксировать особенности пористой структуры. Образцы для исследований были подготовлены путем разрезки профиля с нанесенным слоем алмазной дисковой пилой.

Для нанесения тонкого порошкообразного слоя на плоские и криволинейные поверхности различных деталей чаще всего используют технологию порошковой окраски полимерными порошками, которая позволяет получать высококачественные защитные и защитно-декоративные покрытия. Для формирования тонкого слоя на труднодоступных внутренних поверхностях наиболее удобна технология жидкостного нанесения, которая обеспечивает равномерное покрытие поверхности детали. Нанесение покрытия проводится погружением предварительно нагретой детали в ванну. Аккумулированное тепло обеспечивает прилипание порошковых частиц к поверхности изделия. Параметры покрытия задаются температурой нагревов и временем погружения. Толщина покрытия зависит от вязкости и температуры суспензии, поэтому во время нанесения покрытий методом окунания необходим строгий контроль этих параметров. Для получения покрытия толщиной 100 мкм и более наносят несколько слоев.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ

На основе этих и других широко используемых промышленных технологий нанесения порошковых покрытий нами были разработаны оригинальные технологические приемы, позволяющие наносить равномерный по толщине слой неорганического порошкового материала на поверхность алюминиевой детали [36, 37]. В качестве исходного материала использовали дис-

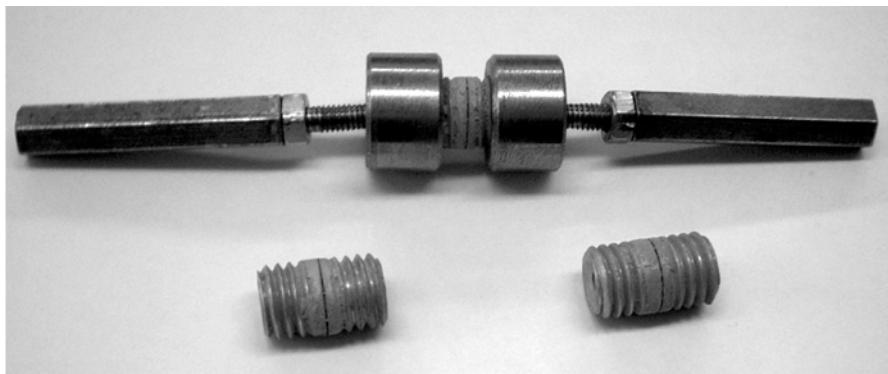


Рис. 28. Образцы и приспособление для оценки механической прочности адгезии КС к поверхности металла.

персный алюминий промышленных марок, а в качестве базовой технологии - процесс ГТС. Неравномерность слоя - одна из основных проблем, с которыми пришлось столкнуться при разработке технологии, поскольку невозможен визуальный контроль процесса нанесения на внутреннюю поверхность профиля. На рисунке 26 хорошо видны несплошности в слое, наличие слоя на гребне и впадине профиля и отсутствие его на боковых поверхностях. Такая информация существенно помогает вносить коррективы в технологический процесс нанесения слоя и регулировать его толщину. Толщина пористого слоя также зависит от многих факторов и может меняться от ~ 100 мкм до ~ 10 мкм. Слой состоит из сферических частиц диаметром не более 5 мкм, между частицами сформированы контакты (рис. 27), обеспечивающие их консолидацию в пористое тело, хрупкий характер разрушения контактов типичен для пористых керамических материалов. Наблюдается участок, где слой не прилегает к поверхности профиля. Вероятно, это обусловлено неравномерностью подачи компонентов на поверхность профиля.

Табл.6. Свойства КС на Ω - образном профиле

Пористость, %	Коэфф. проницаемости, $K \times 10^{-13}$, м ²	Макс. размер пор, мкм	Средний размер пор, мкм	Уд. поверхность, м ² /г	Прочность адгезии, МПа
~ 42	0,43	4,5	$\sim 1,0$	70,5	$\sim 2,0$

При больших увеличениях СЭМ –фото иллюстрируют наноструктуру, сформированную в процессе ГТС (рис. 27 г). Поверхность частиц, из которых сформирован пористый слой, состоит из агломератов наночастиц размером не более 150-200 нм, соединенных фазовыми контактами. Поверхность алюминиевого профиля также покрыта системой наночастиц, которые соединены с наночастицами слоя фазовыми контактами.

В процессе формирования КС, а также при ее контакте с агрессивной жидкостью – аммиаком и при перепаде температур вследствие разности коэффициентов линейного расширения компактного алюминия и пористого слоя в КС возникают напряжения. Таким образом, необходимы качественная и количественная оценка прочности адгезии КС к поверхности металла и ее устойчивости к термоударам. Испытания проводили следующим образом: небольшой фрагмент профиля с нанесенным и закрепленным слоем нагревали в печи до 550 °С и погружали в холодную воду, такую процедуру осуществляли 3 раза. На СЭМ-фото никаких следов термоудара вы-

явлено не было. Для количественной оценки прочности адгезии слоя к поверхности металла разработана методика и приспособление (рис. 28). Цилиндрические образцы из алюминиевого сплава, состоящие из двух половин с резьбой были соединены исследуемым пористым материалом в специальной обойме, обеспечивающей их соосность. К соединенным образцам привинчивали тяги, которые закрепляли в зажимах разрывной машины и разрушали соединение с фиксированием максимальной нагрузки. В процессе отработки технологических режимов нанесения и закрепления пористого слоя для каждого варианта испытывали 3...5 образцов. Прочность адгезии определяли по формуле:

$$\sigma = P / s ,$$

где P - разрушающая нагрузка, Н; S - площадь образца, м^2 .

Предел прочности адгезии пористой керамики к поверхности алюминия составляет ~2 МПа. Причем визуальный анализ изломов показал, что разрушение происходит не на границе КС/компактный алюминий, а в теле КС. Предел прочности пористого материала при сжатии составляет ~15-20 МПа. В табл.6 приведены основные каркасные и структурные свойства КС на Ω -образном профиле.

В [38, 39] приведены результаты экспериментальных исследований ТТ на основе алюминиевого профиля EURO HEAT PIPES (ЕНР, Бельгия) с аксиальными Ω -образными канавками, на поверхность которого нанесена и методом ГТС закреплена КС. Внешний диаметр профиля составил 11 мм, длина 1000мм. Основная цель этих работ – тестирование ТТ в обычном исполнении и с пористым слоем в температурном диапазоне 70 °С... -30 °С. Первая же серия тестов показала, что в исследуемом температурном диапазоне термическое сопротивление в испарителе ТТ с пористым слоем более низкое, причем это различие составило от 1,3 до 1,8 раз (0,015- 0,02 Вт/К для ТТ с пористым слоем и 0,025-0,035 Вт/К в ТТ с обычным исполнением). В то же время, наличие пористого слоя в конденсаторе ТТ способствует повышению термического сопротивления конденсатора, т.е. пористый слой дает положительный эффект только в испарителе ТТ.

Заключение. Таким образом, механически прочные пористые материалы, получаемые методом ГТС представляются весьма перспективными. Метод ГТС обеспечивает формирование пористых тел с развитой нанопористой структурой при достаточно большой доле макропор. Варьирование формы порошкообразных частиц позволяет менять соотношение оксид/алюминий, а также существенно изменять проницаемость пористых тел. Инкапсулирование прекурсоров нанопористых материалов в макропористой системе позволяет существенно увеличить долю этой оксидной компоненты. В целом, метод гидрационного твердения в гидротермальных условиях позволяет в широких пределах «конструировать» пористые материалы для различных практических приложений.

Данная работа выполнена в рамках совместного проекта фундаментальных исследований СО РАН (№115_3) – НАНБ (Т10СО-023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981. — 247 с.; Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С.В. Белова. — М.: Металлургия, 1987. — 335 с.
2. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов.-Л., Химия.-1979.-328 с.;
3. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982.-216 с.;
4. С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 205 с.

5. С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько. Физико-химические основы синтеза высокопористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия // Кинетика и катализ, 2005, т.46, № 5, с. 682-700.
6. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. Влияние термической дегидратации байерита на адсорбционно-структурные свойства и механическую прочность пористого композита Al/Al_2O_3 // Доклады НАНБ. Химия, 2003, т.47, № 5, с. 62-65.
7. Реут О.П. Пористая наноструктурная керамика на основе Al_2O_3 / Реут О.П., Петюшик Е.Е., Романенков В.Е., Калинин А.С., Афанасьева Н.А., Петюшик Т.Е. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. 8^{ой} Междунар. научно-техн. конф. (Гродно 29-30 октября 2009 г.), Гродно, ГрГУ им. Я. Купалы, 2009.-с.220-221.
8. Романенков В.Е., Афанасьева Н.А. Механизм и кинетика формирования наноструктурной керамики при гидратационном твердении алюминиевой пудры // Сб. Порошковая металлургия, вып. 31, 2008, с.64-69.
9. Петюшик Е.Е., Афанасьева Н.А., Романенков В.Е. Структурные свойства пористой керамики, полученной методом гидратационного твердения дисперсного алюминия // Сб. «Порошковая металлургия», №32, с.169-173.
10. Романенков В.Е., Петюшик Е.Е., Афанасьева Н.А. Формирование капиллярной структуры тепловой трубы в виде тонкого слоя из порошка алюминия // Материалы докладов Международного симпозиума // 12-я международная выставка «Порошковая металлургия – 2009», 8-я международная специализированная выставка «Сварка и резка – 2009» // Издательский дом «Белорусская наука», Мн., 2009, часть 2, с.134-138.
11. Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых структур — М. Физматлит, 2007. – 120 с.
12. Бойко В.Ф., Николенко С.В. Аналитическая оценка форм упаковки частиц порошковых материалов слоистой структуры // Электронный журнал «Исследовано в России», с.429-437, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/040.pdf>.
13. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981. — 247 с.
14. Витязь П.А., Капцевич В.М., Романенков В.Е., Смирнова. Т.А., Сорокина А.Н. Свойства пористых порошковых материалов из алюминия // Сб. Порошковая металлургия. - Мн: Выш. школа, 1986, вып. 10. - С. 106- 109.
15. Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С.В. Белова.— М.: Металлургия, 1987. — 335 с.; Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег — Мн.: Высшая школа, 1987. — 164 с.
16. Витязь П.А., Капцевич В.М., Кусин Р.А. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления. — Мн.: НИИ ПМ с ОП, 1999. — 304 с.
17. Петюшик Е.Е., Афанасьева Н.А., Романенков В.Е., Тихов С.Ф. Эволюция пористой наноструктурной керамики Al_2O_3 при термической обработке // Сб. «Порошковая металлургия», №32, 164-168.
18. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность / С. Грег, К. Синг.—М.: Мир, 1984.—407 с.
19. Андреева В.А. Основы физико-химии и технологии композитов / В.А. Андреева – М.: ИРЖР. –2001. –1192 с.
20. Кириченко О.А., Ушаков В.А., Андрюшкова О.А., Ивченко В.С., Полубояров В.А. Фазовые превращения и массоперенос в механически активированных низкотемпературных оксидах алюминия // Неорганические материалы, 1999, том 35, №3, с.333-341.
21. Shusheng Jiang, Gregory C. Stangle, Vasantha R.W. Amarakoon, and Walter A. Schulze. Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by decomposition of metal nitrates coated on carbon powder // Journal of MATERIALS RESEARCH Vol. 11, No. 9, Sep 1996 , p.2318-2324.
22. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.-312 с.
23. Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. - Киев: Наукова думка, 1976.-216 с.;
24. Петров Ю.И. Физика малых частиц, М.. Наука. 1982.- 359 с.
25. V. Sadykov, V. Parmon, S. Tikhov. Design of Some Oxide/Metal Composite Supports and Catalysts // Composite Interfaces, 2009, №16, p. 457–476.

26. S. N. Pavlova, S. F. Tikhov, V. A. Sadykov, Yu. N. Dyatlova, O. I. Snegurenko, V. N. Rogov, Z. I. Vostrikov, I. A. Zolotarskii, V. A. Kuzmin and S. V. Tsybulya, Monolith composite catalysts based on ceramometals for partial oxidation of hydrocarbons to synthesis gas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 151, 223–228 (2004).
27. S. F. Tikhov, Yu. N. Dyatlova, A. E. Kuzmin, V. I. Kurkin, V. A. Sadykov, E. V. Slivinsky, E. I. Bogolepova, S. V. Tsybulya, A. V. Kalinkin, V. B. Fenelonov, V. P. Mordovin, A. N. Salanov and V. I. Zaikovskii, ZrFe intermetallides for FTS: before and after encapsulation in aluminacontaining matrices, *Prep. Paper — Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 50, 188–191 (2005).
28. Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Бухтиярова Г.А., Тарабан Г.А., Мурин В.И., Гринвай В.Р., Демин В.В., Сайфуллин Р.А. Развитие технологии и производства сферического оксида алюминия для носителей, адсорбентов и катализаторов. //Журн.Прикл.Химии, 1997, т.70, с.299.
29. Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, Б.П. Золотовский, В.И. Надточий, Л.А. Исупова, С.Ф. Тихов, В.А. Балашев, Ю.Ю. Танашев, О.А. Парахин «Разработка катализаторов дегидрирования низших C₃-C₄ парафинов с использованием продукта термоактивации гиббсита»//Катализ в промышленности, 2008, спецвыпуск, с.13-19.
30. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развитие процессов дегидрирования //Промышленный катализ в лекциях. – 2006. Вып.6. – С.53-98.
31. Лукс, А.Л. Исследование высокоэффективных аммиачных тепловых труб энергосберегающих систем терморегулирования крупногабаритных конструкций космического аппарата / А.Л. Лукс, А.Г. Матвеев. –Вестник Самарского государственного университета. Естественная серия. – №6(56). – 2007. – С. 401–418.
32. С.А. Жданок, Л.Л. Васильев, А.Г. Кулаков, М.И. Рабецкий. Использование тепло- и массообменных технологий в системах терморегулирования космических аппаратов // Информатика. Материалы и технологии для космических аппаратов, 2007, № 3 с. 34-40.
33. С.М. Хайрнатов, Е.Н. Письменный, Ю.Е. Николаенко, Б.М. Рассамкин. Экспериментальное моделирование контурной тепловой трубы // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры.-1999.-вып.1.-с.57-61;
34. Ю.Е. Николаенко, Б.М. Рассамкин, С.М. Хайрнатов. Контурные тепловые трубы с алюминиевым испарителем для комбинированных систем охлаждения РЭА // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.- 2002.- №3.-с.22-26;
35. Теплогидравлические процессы в контурных тепловых трубах с капиллярным насосом на основе оксида алюминия: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / С.М. Хайрнатов / Нац. техн. ун-т Украины "Киев. політехн. ін-т". - К., 2003. - 20 с. (укр.).
36. Романенков В.Е., Петюшик Е.Е., Афанасьева Н.А. Формирование капиллярной структуры тепловой трубы в виде тонкого слоя из порошка алюминия//Материалы докладов Международного симпозиума//12-я международная выставка «Порошковая металлургия – 2009», 8-я международная специализированная выставка «Сварка и резка – 2009»// Издательский дом «Белорусская наука», Мн., 2009, часть 2, с.134-138.
37. PCT WO2009/117800A1 B22F1/00, B01J21/04. POROUS COMPOSITE METAL-CERAMIC MATERIALS // U.Ramanenkau, L.Vasiliev, Y.Piatsiushyk, A.Kalinichenko Int. publ. data 01.10.2009.
38. Leonid Vasiliev Jr. , J-C. Legros, Leonard Vasiliev , Vladimir Romanenkov, Mikchail Rabetsky .Advance grooved heat pipe for space satellite thermal control system. / 39 th Intern. conf. on Envir. Systems, USA, Georgia, Savannah, Hyatt Regency Savannah, Juli 12-16, 2009, SAE TECHNICAL PAPER 2009-01-2501;
39. L. Grakovich, M. Rabetsky, A. Zhuravlyov, A. Romanenkov, L.Vasiliev, L.Vasiliev Jr. & V. Baturkin, B. Rassamakin, S. Kharnasov, E.Shevel. Grooved heat pipes with porous deposit to enhance heat transfer in the evaporator // Международная конференция «Тепловые трубы для космического применения», Москва, 15-18 сентября 2009, №11.