

ТЕРМОВАКУУМНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. О. Кутовий

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
Національної академії наук України, вул. Академічна, 1, Харків, 61108, Україна,
e-poшта: kutovoy@kipt.kharkov.ua*

Результати досліджень показують, що швидкість руху матеріальних частинок у порожнині спірального нагрівального елемента термовакуумної установки залежить від теплового випромінювання стінок нагрівача, енергії локального імпульсного парового вибуху з появою ударної хвилі, яка утворює значну кількість нанодисперсних і дрібнодисперсних тіл. Із зростанням енергії локального вибуху підвищується швидкість руху матеріальної частинки та збільшується кут падіння частинки на протилежну стінку нагрівального елемента. Імпульсна температура доквілля стає вищою, зростає кінетична енергія, значно прискорюється потік електронів, протонів та інших заряджених частинок. Утворюється плазмовий згусток, випромінюється нейтринна хмара. Наночастинки набувають форми нанотрубок, фулеренів, тонких плівок, кристалів. Встановлено, що на дисперсний матеріал у термовакуумній установці послідовно впливають силові, теплові, деформаційні, іонізаційні ефекти, що дозволяє прискорити процес отримання нанодисперсних матеріалів. Кожен фізичний процес у термовакуумній установці має свій просторово-тимчасовий континуум і необхідно враховувати лише ті параметри, які відповідають конкретній взаємодії. Термовакуумний процес є прогресивним засобом отримання нанодисперсних матеріалів.

Ключові слова: термовакуумний процес, інтенсифікація, нанодисперсні матеріали, диспергування, плазмовий згусток, імпульсна температура.

ВСТУП

Наноматеріали застосовуються у різних галузях промисловості. Однак для повного розкриття потенціалу нанотехнологій важливо знати, що таке наноматеріали, як вони можуть бути одержані? Розробка нових функціональних матеріалів із індивідуальною структурою та властивостями є однією з прогресивних напрямків технологічного прогресу [1]. Існує безліч способів отримання нанодисперсних матеріалів у тому числі метод електронно-променевого випаровування і осадження у вакуумі [2]. Але цей метод енергоємний і тривалий.

Під час розвитку науково-технічного прогресу ставляться завдання розробки та освоєння інноваційних видів установок, ефективних технологій переробки сировини, отримання нових матеріалів. Визначаються можливості створення репродуктивного процесу, що масштабується, від лабораторних досліджень до промислового виробництва.

У результаті науково-технічних досліджень накопичується значний обсяг експериментального матеріалу у вигляді нових технологічних процесів, характеристик одержаного продукту, конструкцій апаратів [3, 4].

Визначення динамічних характеристик по отриманню нанодисперсних матеріалів дозволить знайти зв'язок між вхідними та вихідними параметрами термотехнологічного обладнання, аналізувати параметри технологічного процесу або, іншими словами,

встановити залежність між конструктивними особливостями обладнання та технологічними процесами, що призводить до зменшення споживання енергоресурсів [5].

Метою даної роботи є розробка енергозберігаючого термовакuumного процесу нанодисперсних матеріалів.

МОДЕЛЬ ТЕРМОВАКУУМНОЇ УСТАНОВКИ

На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень створено термовакuumну установку, рис. 1 [6].

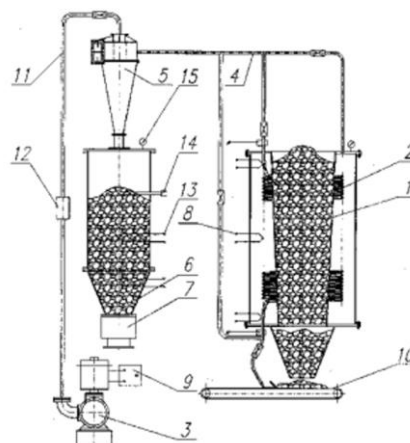


Рис. 1. Схема термовакuumної установки

Установка складається із живильного бункера (1), порожнистого нагрівача, який має форму гвинтової спіралі (2), вакуумного насоса (3), трубопроводів (4, 11), циклону (5), приймача подрібненої сировини (6), шлюзового затвора (7). Установка має теплопари (8, 13), пульт управління (9), транспортер (10), фільтр тонкого очищення (12), який дозволяє якісно виділити високодисперсну фазу, датчик рівня одержаної сировини (14), вакуумметр (15). Така конструкція установки забезпечує високопродуктивне диспергування матеріалу у термоізованому просторі. Максимальна температура нагрівача 400°C. Вакуумний насос створює понижений тиск внутрішньої порожнини нагрівального елемента, утворює аеродинамічну тягу, забезпечує безперервний рух двофазного потоку. У порожнині нагрівального елемента середній тиск становить 430 мм рт. ст. Час руху дисперсного матеріалу у спіральному нагрівальному елементі становить 15 с.

На даній установці відпрацьовується процес одержання нанодисперсних матеріалів. Процес безперервний.

ТЕРМОВАКУУМНИЙ ПРОЦЕС НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Методика експерименту термовакuumного процесу полягає у тому, що для ефективного та економічного одержання наноматеріалів необхідно забезпечити безперервний потік дисперсного матеріалу всередині спірального нагрівального елемента.

Термовакuumний процес заснований на принципі об'єднання швидкісного вакуумування та теплового нагрівання матеріалу всередині порожнистого нагрівача. Нагрівач виконаний у формі гвинтової спіралі. Це можна здійснити, якщо матеріал надходить разом із повітрям у порожнину нагрівального елемента. Виникає двофазна система газ-тверді частинки. Рух відбувається у висхідному потоці у нагрітому просторі при зниженні тиску. Із результатів експерименту встановлено, що для безперервної роботи установки та стійкого руху частинки по спіральному нагрівальному елементу необхідно, дотримуватися умови: вага твердих частинок у одному літрі повітря на вході в порожнину нагрівального елемента повинна бути не більше (1.0 – 1.2) г, що не повинно перевищувати

стандартної величини густини повітря. Густина повітря становить 1.2255 кг/м^3 , відповідає щільності сухого повітря при 15°C і тиску 101330 Па . (Довідкові дані). Це пов'язано з тим, що термовакuumний процес утворює значну кількість нанодисперсних і дрібнодисперсних частинок, що рухаються в одиниці об'єму, збільшуючи їх швидкість руху і температуру нагрівання, у зв'язку з чим змінюється склад і теплоємність навколишнього середовища, що призводить до зміни хвильового руху частинок і впливу імпульсних теплових навантажень. Необхідно, щоб у процесі термовакuumного диспергування зберігалася рівномірна щільність речовини всередині об'єму, що дає можливість вільно рухатися нанодисперсним частинкам без зіткнення між собою і дозволяє випереджувати частинки, які рухаються з меншою швидкістю.

АНАЛІЗ ТЕПЛО – МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У ТЕРМОВАКУУМНІЙ УСТАНОВЦІ

На дисперсний матеріал, що рухається у порожнині нагрівального елемента спіральним каналом діє відцентрова сила F

$$F = \frac{m \cdot v^2}{R} \quad (1)$$

де m – маса частинки дисперсного матеріалу, кг; v – швидкість руху частинки дисперсного матеріалу у порожнині спірального нагрівального елемента, м/с; R – радіус спіралі нагрівального елемента, м.

Відцентрова сила притискає частинки дисперсного матеріалу до стінки нагрівального елемента. Між поверхневою площиною частинок та стінкою нагрівача утворюється тісний контакт, що дозволяє максимально використовувати тепло нагрівального елемента. Відбувається миттєвий процес передачі теплової енергії від стінки нагрівача до поверхневого шару матеріалу. У цей момент кожна відірвана від основної маси частинка набуває кінетичної енергії. У випадку, що розглядається, кінетична енергія частинки залежить від теплової енергії (Q), яку одержує від нагрівального елемента за короткий проміжок часу.

$$Q = dm \cdot c \cdot (T_1 - T) = dm \cdot c \cdot \Delta T, \quad (2)$$

де c – теплоємність матеріалу, Дж/(кг·град); T_1 – миттєва температура нагрівання поверхневого шару масою dm під час дотику тіла до нагрівального елемента, К; T – початкова температура поверхневого шару тіла, К; ΔT – різниця між початковою та кінцевою температурою нагрівання поверхневого шару. Тобто, кінетична енергія частинки еквівалентна тепловій енергії (Q), яку отримав поверхневий шар або окрема частинка масою dm в момент дотику до стінки нагрівального елемента,

$$dm \cdot c \cdot \Delta T = \frac{dm \cdot v^2}{2}; \quad (3)$$

звідки

$$\Delta T = \frac{v^2}{2c} \quad (4)$$

Із виразу (4) витікає, що температура, яку отримує поверхневий шар або окрема частинка, прямо пропорційно залежить від квадрату швидкості руху тіла і обернено пропорційно від його теплоємності. У момент дотику частинки до гарячої стінки нагрівального елемента виникає миттєва концентрація теплової енергії в поверхневому

шарі, що призводить до утворення локального імпульсного парового вибуху з появою ударної хвилі, яка стимулює процес дроблення і надає тілу силу тяги.

$$F_m = m \cdot a, \quad (5)$$

де, a – прискорення руху частинок тіла, м/с^2 .

Коли матеріальна частинка рухається до стінки нагрівального елемента у протилежному напрямку дії відцентрової сили, то у цьому випадку сила тяги частинки повинна бути більшою ніж відцентрова сила ($F_T > F$). Якщо рух частинки спрямований у бік дії відцентрової сили, тоді на неї діє сила Σ ($F_T + F$).

Припустимо, що сила тяги в якийсь момент часу дорівнює відцентровій силі ($F_T = F$), тоді,

$$m \cdot a = \frac{m \cdot v^2}{R}; \quad \frac{m \cdot v}{\tau^2} = \frac{m \cdot v^2}{R}, \quad (6)$$

де τ – час впливу температури нагрівального елемента на матеріальну частинку під час її дотику до стінки нагрівача, с.

Звідки витікає,

$$\tau = \sqrt{\frac{R}{v}} \quad (7)$$

Отже, час впливу температури нагрівального елемента на матеріальну частинку під час її дотику до стінки нагрівача дорівнює квадратному кореню від радіусу нагрівального елемента поділене на швидкість руху матеріальної частинки в порожнині нагрівального елемента.

Якщо тіло буде рухатися лінійно всередині нагрівального елемента то його швидкість становить 6.7 м/с. Однак, під час руху в порожнині спірального нагрівального елемента термовакуумної установки частинка переміщається зигзагоподібно від однієї стінки до іншої. У зв'язку з чим швидкість її руху в термовакуумній установці залежатиме від кута падіння на протилежну стінку нагрівача і від довжини пройденого шляху.

Чим вищу температуру отримає поверхневий шар матеріального тіла за малий проміжок часу, тим потужніший локальний імпульсний паровий вибух і тим вища швидкість руху дрібнодисперсних частинок. Температура (T) у середині поверхневого шару дисперсного матеріалу в момент зіткнення зі стінкою нагрівача стає значно вищою за температуру (T_1) випаровування вологи, яка знаходиться в даному матеріалі ($T > T_1$). Відбувається миттєве нагрівання поверхневого шару частинки дисперсного матеріалу. Утворюється фронт ударної хвилі, який характеризується надзвичайно високими значеннями надлишкового тиску та високою температурою. [7]. Тривалість ударної хвилі становить $(2...10)10^{-3}$ с. [8]. У імпульсно - ударній хвилі незворотні процеси відбуваються настільки швидко, що поліморфні перетворення змінюється у надзвичайно широких межах. Внаслідок цього, частинки, що відкололися будуть знаходитися у безпосередній близькості від ударної хвилі, приймають на себе потужний силовий удар, що призводить до підвищення їх температури, подальшого дроблення з утворенням численних осколків різної форми і маси зі збільшенням сумарної поверхні. Виникають нові кристалічні модифікації.

У початковий момент руху в порожнині нагрівального елемента при температурі 100°C відбувається фазовий перехід, рідина – пара. При подальшому русі зростає температура подрібнених частинок, пара розкладається на кисень і водень, а поверхневий шар твердого тіла розпадається на атоми, молекули, кристали, нанодисперсні частинки.

З'являється електромагнітне випромінювання (фотони) та нейтрино. Вся ця маса з різною швидкістю рухається у порожнині нагрівача. У цей час відбувається електризація частинок, причому великі і дрібні частинки набувають заряди протилежних знаків. [9]. Напруга статичної електризації може досягати значення достатнього для відриву електронів від атомів у результаті відбувається іонізація. Це сприяє утворенню нової кристалічної модифікації речовини та нейтринної хмари. При цьому решта матеріальних частинок, яка розташована поза ударною хвилею, знаходиться в метастабільному стані і також рухається в різних напрямках нагрівача.

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ РУХУ МАТЕРІАЛЬНОЇ ЧАСТИНКИ В ПОРОЖНИНІ НАГРІВАЛЬНОГО ЕЛЕМЕНТУ

Проведемо розрахунок швидкості руху частинки тіла під різними кутами руху до протилежної стінки спірального нагрівача. Із місця (С), передбачуваного дотику тіла зі стінкою нагрівача, встановимо перпендикуляр до протилежної стінки нагрівача (рис. 2).

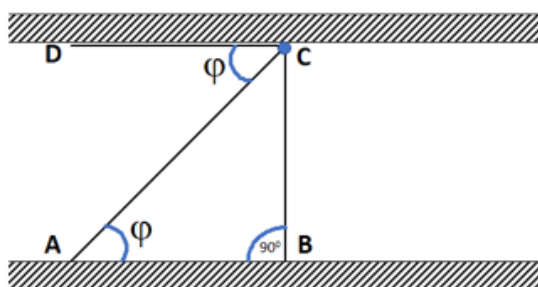


Рис. 2. Один із можливих переміщень частинки дисперсного матеріалу від одної стінки до протилежної стінки в порожнині нагрівального елемента

Із місця (С) проведемо пряму під кутом (φ) до протилежної стінки нагрівача. Отримаємо прямокутний трикутник ABC, у якого кут ACD дорівнює куту CAB. Сторона BC прямокутного трикутника ABC дорівнює внутрішньому діаметру нагрівального елемента (d), а сторона AB дорівнює частині стінки нагрівального елемента. Передбачається, що в даний момент рух тіла в порожнині нагрівального елемента від однієї стінки до іншої відбувається по гіпотенузі AC під кутом падіння (φ) на протилежну стінку нагрівача. В даному випадку гіпотенуза AC прямокутного трикутника дорівнюватиме

$$AC = \frac{BC}{\sin \varphi} = \frac{d}{\sin \varphi}. \quad (8)$$

Вичислимо сторону AB.

$$AB = \sqrt{AC^2 - BC^2} = \sqrt{\left(\frac{d}{\sin \varphi}\right)^2 - d^2}. \quad (9)$$

Визначимо у скільки разів відрізок AC більший відрізка AB. У стільки разів шлях пройдений матеріальною частинкою більше прямолінійного руху, у стільки разів буде вищою її швидкість руху

$$\frac{AC}{AB} = \frac{d}{\sin \varphi} / \sqrt{\left(\frac{d}{\sin \varphi}\right)^2 - d^2}. \quad (10)$$

Тоді швидкість руху частинки тіла відповідно буде

$$v = 6,7 \cdot \left[\frac{d}{\sin \varphi} / \sqrt{\left(\frac{d}{\sin \varphi} \right)^2 - b^2} \right]. \quad (11)$$

Частоту коливання частинки тіла у залежності від кута падіння на протилежну стінку нагрівача, визначимо із виразу

$$f = \frac{v}{\lambda}, \quad (12)$$

де f – частота, Гц; λ – довжина хвилі, м.

У нашому випадку

$$\lambda = 2AB = 2 \left[\sqrt{\left(\frac{d}{\sin \varphi} \right)^2 - d^2} \right]. \quad (13)$$

Проведемо розрахунки швидкості руху, частоту та довжину хвилі в нагрівальному елементі термовакуумної установки для різних кутів руху частинок до протилежної стінки.

Із результатів розрахунку випливає, що при русі нанодисперсного матеріалу під кутом $\varphi = 89^\circ 59' 59''$ до протилежної стінки нагрівального елемента частинка рухається із частотою $3,5 \cdot 10^{12}$ Гц, та швидкістю тисяча кілометрів на секунду. У цьому діапазоні значно зростає кінетична енергія, прискорюються потоки електронів, протонів та інших заряджених частинок. Утворюється плазмовий згусток і нейтринна хмара, швидкість руху якої складає 1000 км/с. Всі ці утворення беруть участь у створенні нанодисперсного матеріалу, формують його структуру і впливають на їх фізичні та хімічні властивості. Посилюється оптичне, рентгенівське, гама – випромінювання. Відповідно до виразу (4) миттєва температура нагрівання довкілля в імпульсі може становити 17 мільйонів градусів, що відповідає температурі сонячної корони, а питома теплоємність навколишнього середовища є сумою теплоємності: метану, вуглецю, водню, кисню, гелію, азоту

Результати розрахунків, в межах допустимої похибки, наведено в таблиці, в якій φ – кут падіння на протилежну стінку нагрівального елемента; v – швидкість руху частинок тіла, м/с; λ – довжина хвилі, м; f – частота коливань, Гц.

Таблиця. Розраховані швидкості руху, частоти та довжини хвиль в нагрівальному елементі термовакуумної установки для різних кутів падіння частинок на протилежну стінку

φ	89°59'59"	89°59'58"	89°59'57"	89°59'56"	89°59'55"	89°59'54"	89°59'53"	89°59'52"	89°59'51"
v , м/с	$1 \cdot 10^6$	$67 \cdot 10^4$	$45 \cdot 10^4$	$34 \cdot 10^4$	$27 \cdot 10^4$	$23 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^4$	$17 \cdot 10^4$	$15 \cdot 10^4$
λ , м	$0.3 \cdot 10^{-6}$	$0.48 \cdot 10^{-6}$	$0.72 \cdot 10^{-6}$	$0.94 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-5}$	$0.14 \cdot 10^{-5}$	$0.16 \cdot 10^{-5}$	$0.19 \cdot 10^{-5}$	$0.21 \cdot 10^{-5}$
f , Гц	$3.5 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$600 \cdot 10^9$	$360 \cdot 10^9$	$230 \cdot 10^9$	$161 \cdot 10^9$	$120 \cdot 10^9$	$91 \cdot 10^9$	$72 \cdot 10^9$
φ	89°59'50"	89°59'49"	89°59'30"	89°59'	89°58'59"	89°57'	89°56'	89°55'	89°54'
v , м/с	$137 \cdot 10^3$	$125 \cdot 10^3$	$46 \cdot 10^3$	$23 \cdot 10^3$	$226 \cdot 10^2$	$75 \cdot 10^2$	$57 \cdot 10^2$	$46 \cdot 10^2$	$38 \cdot 10^2$
λ , м	$0.23 \cdot 10^{-5}$	$0.26 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$0.42 \cdot 10^{-4}$	$0.56 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$
f , Гц	$59 \cdot 10^9$	$48 \cdot 10^9$	$5.7 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^9$	$1.59 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$	$6.6 \cdot 10^7$	$4.8 \cdot 10^7$
φ	89°53'	89°52'	89°50'	89°47'	89°45'	89°30'	89°25'	89°21'	88°59'59"
v , м/с	3200	2800	2300	1800	1500	770	660	590	380
λ , м	$0.98 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-3}$	$0.14 \cdot 10^{-3}$	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.42 \cdot 10^{-3}$	$0.48 \cdot 10^{-3}$	$0.54 \cdot 10^{-3}$	$0.84 \cdot 10^{-3}$
f , Гц	$33 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^6$	$9.8 \cdot 10^6$	$7.5 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^6$	$450 \cdot 10^3$
φ	88°	87°	86°	85°	84°	83°	82°	81°	80°
v , м/с	190	127	96	77	65	54	48	43	39
λ , м	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$
f , Гц	$114 \cdot 10^3$	$51 \cdot 10^3$	$29 \cdot 10^3$	$18 \cdot 10^3$	$13 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$5.6 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^3$

Отже можна стверджувати, що у термовакуумній установці, наприклад, при 400°С з'являється значна кількість імпульсної теплової енергії достатньої для отримання нанодисперсних матеріалів і нейтринної хмари. Згідно з виразом (7), час впливу

температури нагрівального елемента на матеріальну частинку під час її дотику до стінки при швидкості її руху 1000 км/с становить $7 \cdot 10^{-4}$ с.

Якщо вибухова хвиля спрямована до протилежної стінки нагрівального елемента під кутом $\varphi = 89^{\circ}59'58''$, то разом із вибуховою хвилею рухається дрібнодисперсний матеріал, розмір якого не перевищує довжину хвилі $0.48 \cdot 10^{-6}$ м з частотою коливання 1.4 ТГц і швидкістю 670 км/с. Час впливу температури нагрівального елемента на матеріальну частинку під час її дотику до стінки становить $8.6 \cdot 10^{-4}$ с. Із результатів розрахунку витікає, що зміна кута напрямку руху нанодисперсної частинки в одну секунду збільшує її швидкість приблизно у 1.5 рази, а частоту коливання – 2.5 рази. Зміна кута напрямку руху матеріальної частинки до протилежної стінки нагрівального елемента у одну хвилину збільшує швидкість руху у 44 рази, а частоту коливання у $2.2 \cdot 10^3$ Гц. Зміна напрямку руху матеріальної частинки до протилежної стінки нагрівального елемента у один градус у діапазоні кутів ($88^{\circ}59'59'' \dots 89^{\circ}59'59''$) збільшує її швидкість руху у $2.6 \cdot 10^3$ рази, а частоту коливання у $7.7 \cdot 10^6$ Гц. Відповідно до виразу (4) двофазний потік нагріється до 100°C на швидкості 590 м/с. і кута падіння на протилежну стінку нагрівача $\varphi = 89^{\circ}21'$. У цей час питома теплоємність двофазного потоку є сумою теплоємностей вуглецю і повітря. Дія температури нагрівального елемента на матеріальну частинку під час її дотику до стінки становить $3.0 \cdot 10^{-2}$ с. Із результатів, наведених у таблиці витікає, що у діапазоні кутів $\varphi = (80 \dots 50^{\circ})$ можуть рухатися частинки розміром від 8.5 до 40 мм. У діапазоні кутів $\varphi = (45 \dots 10^{\circ})$ рух дисперсного матеріалу в нагрівальному елементі не відбувається. Так як у цьому діапазоні швидкість витання частинки низька і не перевищує величину прискорення вільного падіння. Якщо нанодисперсна частинка рухається до протилежної стінки нагрівача під кутом $\varphi = 90^{\circ}$, то пройдений нею маршрут у часі буде одним і тим самим, тобто частина знаходиться в потенційній ямі. Але це не відбувається через те, що рушення по фазі для нанодисперсних частинок створює потік навколишнього середовища, що утворюється вакуумним насосом, який являється аналогом чорної діри, куди прагнуть нанодисперсні частинки.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТЕРМОВАКУУМНОГО ПРОЦЕСУ

Розглянемо процес обробки вуглецю марки С1 у термовакuumній установці. Початковий розмір частинок вуглецю становить 6 мм, вологість 5.2%.

У результаті термовакuumного процесу були отримані вуглецеві нанотрубки та фулерени, фотографії яких наведені на рис. 3 а та 3 б).

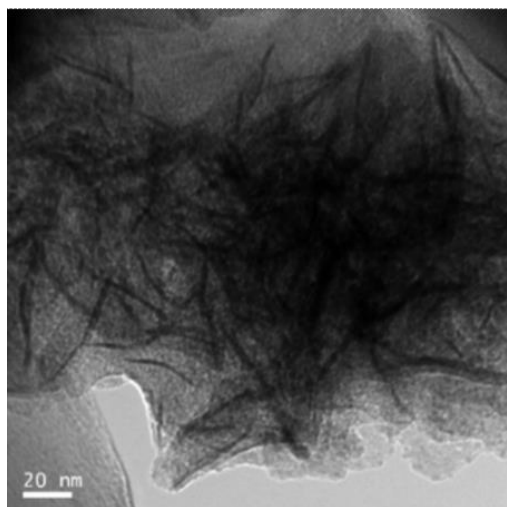


Рис. 3 а. Нанотрубки, графіт

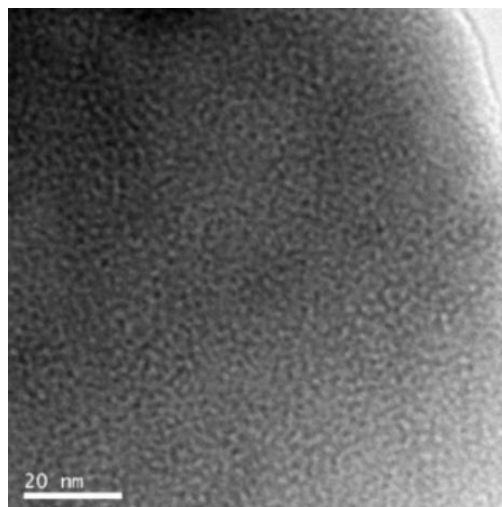


Рис. 3 б. Фулерени, графіт

Ілюстрація багат шарових нанотрубок (а) та фуллереноподібних утворень (б) у графіті марки С1, обробленого у термовакуумній установці.

Для отримання зображення поверхні об'єкта з високою просторовою роздільною здатністю, а також для детального розгляду будови приповерхневих шарів графіту, отриманого в термовакуумній установці, використовували електронний скануючий мікроскоп.

У термовакуумній установці також було одержано нанодисперсний одношаровий графіт розміром (10...40) нм (рис. 4).

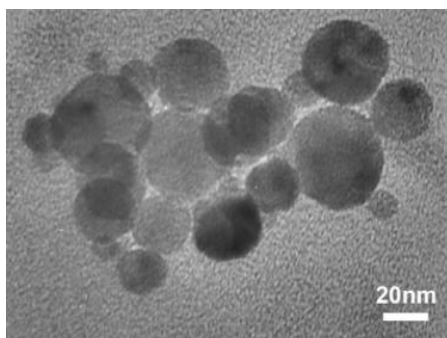


Рис. 4. Нанодисперсний графіт, одношаровий

Під час термовакуумного процесу відбувається перехід матерії із однієї форми до іншої. На рис. 5(а) представлена зворотна решітка нанодисперсної частинки графіту марки С1, що має нормальну гексагональну або ромбоєдрическую структуру з відображенням її в базовій кристалографічній площині.

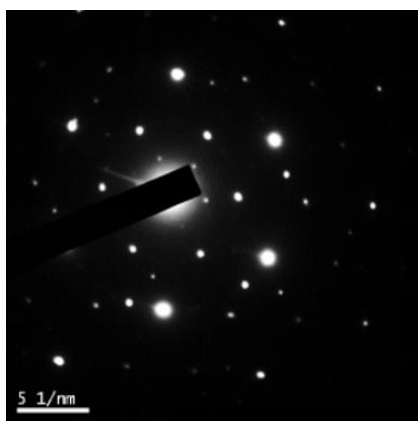


Рис. 5 а. Гексагональна, графітова решітка



Рис. 5 б. Моноклінна модифікація решітки графіту

На основі графіту марки С1 виявлено також моноклінну модифікацію зворотної решітки, рис. 5(б).

Все це підтверджує можливість у термовакуумному процесі з мінімальними енерговитратами одержувати кристалічні модифікації матеріалів з новими фізико-хімічними властивостями.

Також було проведено дослідження термовакуумного процесу подрібнення бурого вугілля. Отримано мінімальний розмір частинок бурого вугілля 40 нм. При цьому кількість теплової енергії, витраченої на отримання дрібнодисперсного бурого вугілля вологістю 1% із сировини вологістю 40% і початковим розміром 6 мм при температурі нагрівального елемента $T = 250^{\circ}\text{C}$ складає 600 МДж/т. Під час підвищенні температури нагрівача до 300°C буре вугілля займається, незважаючи на знижений тиск всередині нагрівального елемента

рис. 6(а) та 6(б). Хоча температура займання бурого вугілля при атмосферних умовах становить $(350...450)^{\circ}\text{C}$. (Довідкові дані).

Причиною займання бурого вугілля у нагрівальному елементі є термічна електризація, яка за певних зовнішніх умов призводить до підвищення електростатичної напруги та виникнення електричного розряду. На розвиток електричного пробоя істотно впливає електронна лавина, яка створює підвищену концентрацію носіїв заряду у діапазоні температур $T = (260...300)^{\circ}\text{C}$, достатньої для безпосереднього утворення електричного розряду, з перетворенням його у стример. Після поширенні стримера на весь міжелектродний проміжок при температурі нагрівального елемента $T \geq 300^{\circ}\text{C}$ відбуваються потужні електричні заряди, що є причиною самозаймання подрібненого бурого вугілля (див. рис. 6(а) та 6(б)).



Рис. 6 а. Фрагмент трубопровода



Рис. 6 б. Горіння бурого вугілля у трубопроводі

Із результатів дослідження слідує, що у спіральному нагрівачі відбувається термовакuumний процес, який породжує термоядерні реакції, різко збільшуючи температуру навколишнього середовища, у зв'язку з чим посилюється процес термічної іонізації. Молекули починають розпадатися на атоми, які потім перетворюються на іони, нейтрино, електрони, що вільно рухаються.

Розглянемо термовакuumний процес на прикладі отримання діоксиду цирконію з гідроксиду цирконію.

Як відомо, одним з найпоширеніших методів отримання нанодисперсних порошків діоксиду цирконію є гідротермальний. [10]. Однак, описаний спосіб дозволяє отримувати нанодисперсний діоксид цирконію у водних, кислотних та спиртових розчинах протягом тривалого часу.

Термовакuumний процес утворює дрібнодисперсний діоксид цирконію безпосередньо з гідроксиду цирконію, без водних, кислотних і спиртових добавок. Час знаходження вихідного матеріалу у термовакuumній установці 15 с. [11].

Для дослідження термовакuumного процесу було взято гідроксид цирконію з розміром частинок порядку $(10...200)\text{нм}$, вологістю 12.5%. Дослідження структурного складу матеріалу, обробленого у термовакuumній установці, здійснено за допомогою рентгеноструктурного аналізу та скануючого мікроскопа.

У результаті термовакuumного процесу із гідроксиду цирконію утворюється чистий діоксид цирконію у аморфному стані хаотично орієнтованих кристалітів вологістю 1,8%, з пористою структурою розміром $(20...200)\text{нм}$, розвиненою питомою поверхнею та великим обсягом сорбційного простору. Насипна густина $1,64\text{ г/см}^3$. Рис. 7(а).

Одночасно з аморфним діоксидом цирконію у термовакuumній установці також отримано дрібнодисперсний кристалічний діоксид цирконію. Рис. 7(б).

Рентгеноструктурний аналіз кристалічного діоксиду цирконію показав, що він має моноклінну структуру.

Отже термовакuumний процес утворює кристалографічні модифікації матеріалу.

Таким чином, аналізуючи отримані результати термовакuumного процесу нанодисперсних матеріалів, можна визначити механізми впливу на досліджуваний об'єкт і створити високоефективний, технологічний метод диспергування.

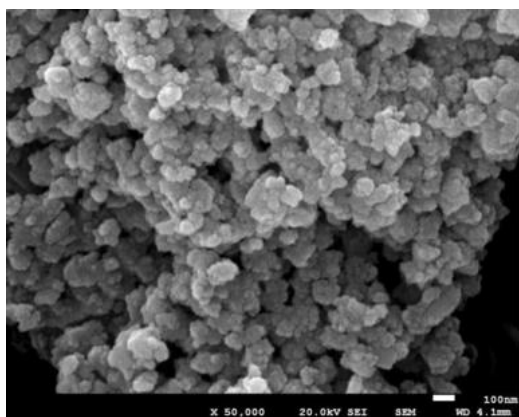


Рис. 7 а. Аморфний діоксид цирконію

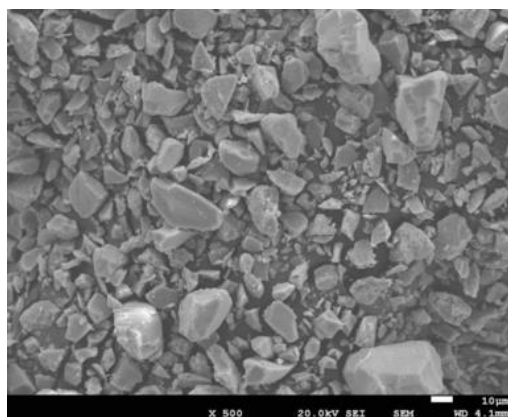


Рис. 7 б. Кристалічний діоксид цирконію

ВИСНОВКИ

Із результатів проведених досліджень встановлено, що швидкість руху матеріальних частинок у порожнині нагрівального елемента термовакuumної установки залежить від потужності локального імпульсного парового вибуху з появою ударної хвилі та за рахунок енергії теплового випромінювання від стінок нагрівача. Чим вищий рух матеріальної частинки тим більший кут падіння частинки на протилежну стінку нагрівача. Швидкість руху частинок може досягати тисячі кілометрів на секунду. При цьому збільшується температура доквілля і може досягати у імпульсі декілька мільйонів градусів, зростає кінетична енергія, значно прискорюються потоки електронів, протонів та інших заряджених частинок. Утворюється плазмовий згусток і нейтринна хмара. Наночастинки набувають форму нанотрубок, фулеренів, тонких плівок, кристалів.

Встановлено, що на дисперсний матеріал у термовакuumній установці послідовно впливають силові, теплові, деформаційні, іонізаційні ефекти, що дозволяє прискорити процес отримання нанодисперсних матеріалів з новими фізико-хімічними та механічними властивостями за короткий проміжок часу. Кожен фізичний процес у термовакuumній установці має свій просторово-тимчасовий континуум і необхідно враховувати лише ті параметри, які відповідають конкретній взаємодії.

Якщо у існуючих методиках для побудови нової кристалічної решітки потрібні складні перестановки атомів, великі витрати енергії та тривалий час з подоланням величезних активаційних бар'єрів від декількох еВ до десятків еВ, то у термовакuumній установці шляхом термодифузії та за рахунок імпульсної ударної хвилі протягом кількох мілісекунд з мінімальною витратою енергії виникають кристалічні модифікації матеріалів із новими властивостями. Наночастинки набувають форми нанотрубок, фулеренів, тонких плівок, кристалів.

Термовакuumний процес є прогресивним засобом отримання нанодисперсних матеріалів: підвищує ефективність роботи термотехнологічного обладнання, знижує енергетичні витрати, зменшує час отримання нанодисперсних матеріалів, знижує собівартість технологічного процесу, покращує якість одержаного продукту.

Результати дослідження можуть бути використані для безперервного ефективного термовакuumного процесу наноматеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. S.D. Jadhav, I.A. Shaikh. Synthesis of Nanoparticles an Overew, a Review Article. International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD) Issue: 3. Mar-Apr 2019. PP 426-428.
2. Б.А. Мовчан. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 1103 –1126.
3. В. П. Винников, М. Б. Генералов. Методы получения нанодисперсных порошков. Профессия. 2016. 240 с.
4. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации. Наука та інновації. 2005.Т 1. № 3. С. 76–87.
5. V. Kutovyi. Physical Processes in the Thermal Vacuum System. American Journal of Physics and Applications. Vol. 10. No. 1. 2022. PP. 1-7.
6. Apparatus for drying of wet dispersed raw materials. Kutovyi Volodymyr. Patent numberWO/2007/013866 (A1). Claimed: 15. 01. 2005. Published: 01.02.2007. Application number WO2005UA00051 20051115. Priority document number: UA200550007488 20050727.
7. Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзнер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Наука. 1966. – 686 с.
8. И. А. Науменко, И.Г. Петровский. Ударная волна атомного взрыва. Воениздат. 1956 — 160 с.
9. Г. А. Месяц, Ю. И. Бычков, В. В. Кремнев. Импульсный наносекундный электрический разряд в газе // Успехи физических наук. 1972. Т. 107. Вып. 6. — С. 201-228.
10. А.В. Жуков, С.В. Чижевская, Пьяе Пьо, В.А. Панов. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // Неорганические материалы. Т. 55. №10. 2019. С. 1051-1058.
11. V.O. Kutovyi, D.G. Malykhin, V.D. Virych, R.L. Vasilenko. Thermal-Vacuum Method for Obtaining Nanodispersed Zirconium Dioxide. East European Journal of Physics. № 4. 2021. PP. 86-90.

REFERENCES

1. S.D. Jadhav, I.A. Shaikh. Nanoparticles Synthesis Overview, Review Article. International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD), Issue: 3. Mar-Apr 2019. P. 426-428.
2. B.A. Movchan. Electron Beam Technology of Evaporation and Vapor Deposition of Inorganic Materials with Amorphous, Nano- and Microstructure. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. - 2004. – V. 2, No. 4. P. 1103 –1126.
3. V. P. Vinnikov , M. B. Generalov. Methods for Obtaining Nanodispersed Powders. Profession. 2016. P. 240.
4. T. E. Konstantinova, I. A. Danilenko, V. V. Tokiy, V. A. Glazunova. Obtaining Nanosized Powders of Zirconium Dioxide. From Novation to Innovation. Science and Innovation. 2005. V 1. No. 3. P. 76–87.
5. V. Kutovyi. Physical Processes in the Thermal Vacuum System. American Journal of Physics and Applications. Vol. 10. No. 1. 2022. P. 1-7.

6. Apparatus for Drying of Wet Dispersed Raw Materials. Kutovyi Volodymyr. Patent number W0/2007/013866 (A1). Claimed:15.01.2005 Published: 02.01.2007. Application number WO2005UA00051 20051115. Priority document number: UA 200550007488 20050727.
7. I.B. Zeldovich, Yu.P. Reisner. Physics Percussion Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena. Science. 1966. - 686 p.
8. I.A. Naumenko, I.G. Petrovsky. Shock Wave of Atomic Explosion. - M.: Military Publishing House. 1956 - 160 p.
9. G.A. Mesyats , Y.I. Bichkov , V.V. Kremnev. Pulsed Nanosecond Electric Discharge in a Gas. – Achievements of Physical Sciences. 1972. Vol. 107. Issue. 6. P. 201-228.
10. A.V. Zhukov , S.V. Chizhevskaya , P. P. Piae , V.A. Panov. Hetero-phase Synthesis of Zirconium Hydroxide from Zirconium Oxychloride. Inorganic Materials. V. 55. No. 10. 2019. P. 1051-1058.
11. V.O. Kutovyi, D.G. Malykhin, V.D. Virych, R.L. Vasilenko. Thermal-Vacuum Method for Obtaining Nanodispersed Zirconium Dioxide. East European Journal of Physics. No. 4. 2021. P. 86-90.

UDK 620.3

DOI: 10.15407/Surface.2024.16.152

THERMAL - VACUUM PROCESS PRODUCING NANODISPERSED MATERIALS

V. O. Kutovyi

*National Scientific Center “Kharkov Institute of Physics & Technology”,
National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Akademicheskaya Str., Kharkiv, 61108, Ukraine,
e-mail:kutovoy@kipt.kharkov.ua*

Experimental methodology of the thermal vacuum process is that in order to obtain effective and economical production of nanomaterials, it is necessary to ensure a continuous flow of dispersed material inside the heating spiral element. This can be done if the material enters the cavity of the heating element together with air. A two-phase system of gas-solid particles arises. The movement occurs in an ascending flow in a heated space with a constant decrease in pressure for 15 s. The results of the studies show that the velocity of material particles in the cavity of spiral heating element of the thermal vacuum unit depends on the thermal radiation of the heater walls, the energy of a local pulsed steam explosion with the appearance of a shock wave, which forms a significant number of nanodispersed and finely dispersed bodies. The greater the energy of the local explosion, the higher the velocity of the material particle, the greater the angle of incidence of the particle on the opposite wall of the heating element. Locally, the temperature of the external environment increases, the kinetic energy of material particles grows, and the flow of electrons, protons, and other charged particles accelerates significantly. A plasma clot is formed, a neutrino cloud is emitted. Nanoparticles take the form of nanotubes, fullerenes, thin films, crystals. It has been established that the dispersed material in the thermal vacuum unit is successively affected by force, heat, deformation, ionization effects, which allows accelerating the process of obtaining nanodispersed materials. Each physical process in a thermal vacuum installation has its own space-time continuum and it is necessary to take into account only those characteristics that correspond to a specific interaction.

Keywords: *thermal vacuum process, intensification, nanodispersed materials, plasma clot, pulsed temperature.*