

## ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие теплоснабжения в России в соответствии с Энергетической стратегией до 2030г. // Новости теплоснабжения. – 2010. – № 2. – С. 6–9.
2. Олимпиев В.В., Михеев Н.И., Молочников В.М. Энергосберегающая технология хранения и подогрева мазута в мазутных хозяйствах ТЭС и котельных // Известия академии наук. Энергетика. – 2005. – №1 – С. 14 – 1
3. Назмеев Ю.Г. Мазутные хозяйства ТЭС. – М.: МЭИ, 2002. – 612 с.
4. Бирюлин Г.В. Теплофизические расчеты в конечно-элементном пакете COMSOL/FEMLAB. СПб.: СПбГУИТМО, 2006. – 89 с.
5. СНиП 2.11.03-93. Строительные нормы и правила. Склады нефти и нефтепродуктов. Противопожарные нормы. М.: Госстрой России, ФГУП ЦПП, 2011. – 46 с.
6. Гува А.Я. Краткий теплофизический справочник. Новосибирск: Сибвузиздат, 2002. – 300 с.
7. Соколов Е.Я. Теплофикация и тепловые сети. Учебник для вузов. М.: Издательство МЭИ. 2001. – 472 с.

## ПРЯМОЙ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ МЕДИ

Фирсов К. Е., Сайгаш А. С., Сивков А. А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск

Оксиды меди в нанодисперсном состоянии являются перспективными материалами для создания высокотемпературных сверхпроводников, полупроводниковых сенсоров, эффективных катализаторов]. Они находят применение в качестве добавок к электродным материалам для изготовления высокопроводящих кислородных электродов с высокой электрохимической активностью, в качестве селективного поглотителя солнечной энергии в составе покрытия тепловых преобразователей солнечной энергии[1], а также используются для придания медицинским материалам биоцидных свойств[2]. Нанодисперсные порошки оксидов меди получают разными способами: методом электролиза металлической меди с использованием переменного тока промышленной частоты[3], синтез CuO электрическим взрывом проводников[4], методом катодного восстановления из водно-органических растворов электролитов[5].

Одним из перспективных методов синтеза нанодисперсных кристаллических материалов различного состава является их прямое получение в высокоскоростной импульсной струе плотной электроэрозионной плазмы, генерируемой импульсным сильноточным ( $\sim 10^5$  А) коаксиальным магнитоплазменным ускорителем[6]. Целью данной работы являлось исследование особенностей дисперсного, фазового и химического состава продуктов синтеза.

Композиционные электродные материалы могут быть отнесены к дисперсно-упрочненным спеченным сплавам. Контактные материалы, используемые в узлах коммутации электрического тока высоко- и низковольтного назначения, должны обладать комплексом самых разнообразных свойств: малое удельное и контактное сопротивление, незначительная эрозия (т. е. способность противостоять массопереносу в условиях дугового разряда и свариваемости при замыкании и размыкании), механическая прочность и термическая инертность, высокая теплопроводность и т. д.

Плазмодинамический метод является достаточно универсальным и базируется на использовании сильноточного (порядка  $10^5$  А) импульсного (до  $10^{-3}$  с) коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа[6].

Прямой плазмодинамический синтез осуществляется в гиперскоростной струе электроразрядной эрозионной плазмы. Для получения ультрадисперсных нанокристаллических оксидов меди центральный электрод и ствол-электрод с цилиндрическим ускорительным каналом (УК) диаметром  $d_{УК}=20$  мм и длиной  $l_{УК}=240$  мм изготавливаются из металлической меди. Из этого же металла состоит токопроводящая тонкая перемычка между центральным электродом и поверхностью УК в его начале. Импульсное электропитание ускорителя осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи до  $C=28,8$  мФ, заряженной до напряжения  $U_{зар}=2\div 4$  кВ.

При включении источника электропитания на нагрузку, под действием быстро нарастающего тока происходит электрический взрыв медной перемычки с последующим формированием плазменной структуры сильноточного дугового разряда типа Z-пинч, ускоряемого в коаксиальной системе до гиперзвуковой скорости. При этом происходит электроэрозионная наработка с медной поверхности УК основного прекурсора – меди, которая поступает в структуру разряда, переходит в плазменное состояние и выносится из УК с гиперзвуковой скоростью в замкнутое пространство камеры-реактора, заполненное газообразной смесью, содержащей кислород – второй прекурсор окислительного процесса.

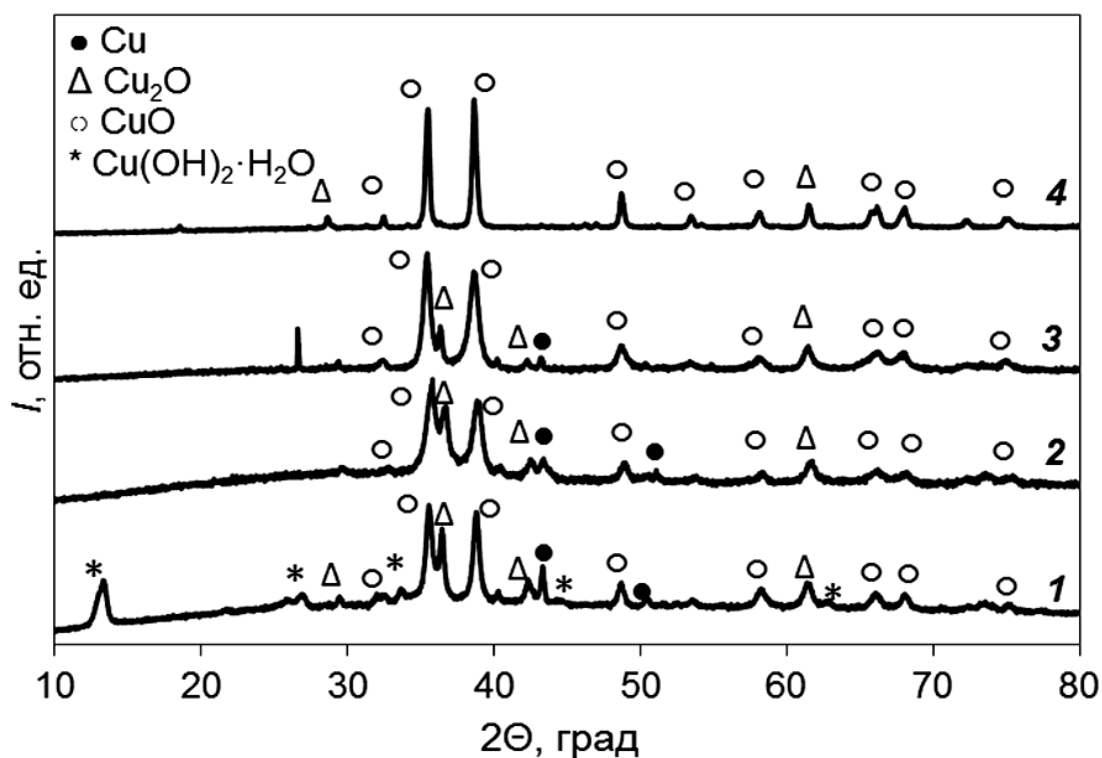
При условиях:  $C = 28,8$  мФ,  $U_{зар} = 2$  кВ,  $P_0 = 1,0$  атм скорость струи на срезе УК составляет  $v_c \sim 3,65$  км/с. В процессе истечения в ударно-волновой фронт встречно поступает ионизированный воздух содержащий кислород, обеспечивающий окислительный процесс. Распыление жидкой фазы происходит со свободной границы головной ударной волны, скорость которой экспоненциально затухает по мере перемещения и снижения давления в УК.

В данных условиях при подведенной к КМПУ энергии  $W=57,6$  кДж, наработка дисперсного продукта составляет  $m=5,0$  г за один цикл работы.

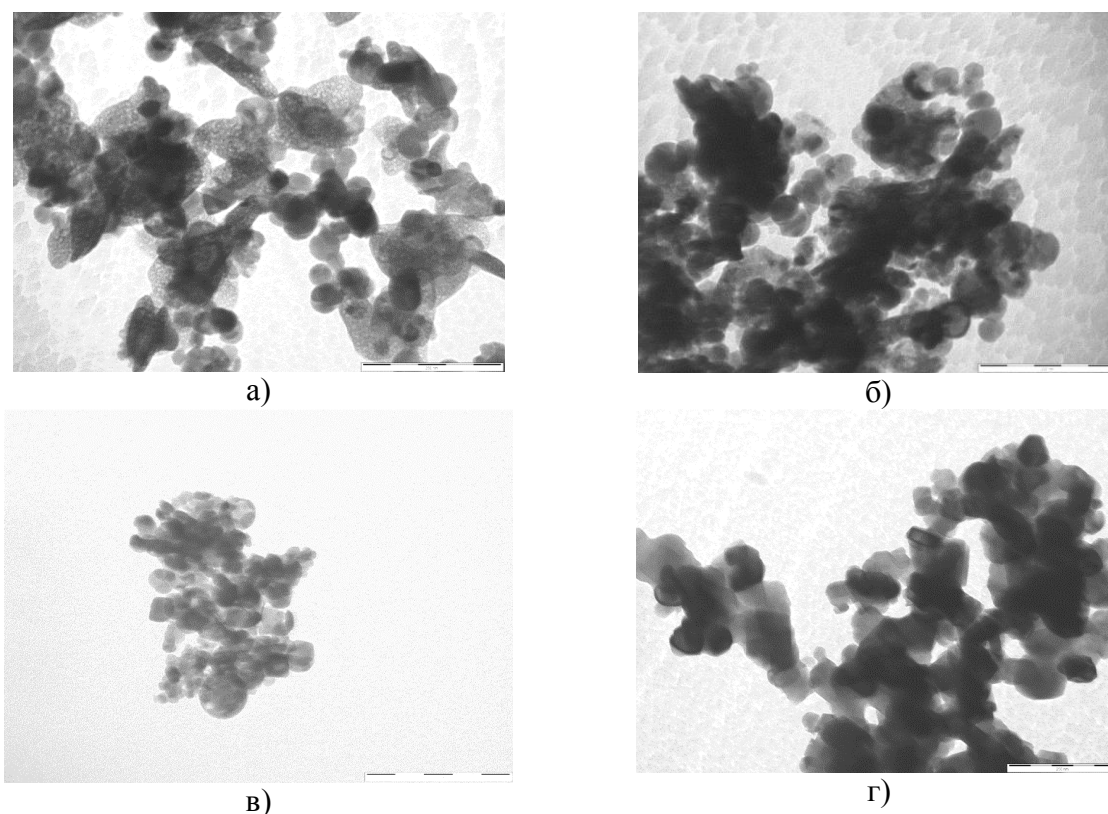
Фазовый состав порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных PDF4+. Размер и форму частиц анализировали с помощью сканирующих электронных микроскопов Hitachi TM-3000 и Philips CM12. Поведение порошков при нагревании исследовали с помощью термического анализа. В работе использовали термоанализатор SDT Q600. Анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20–1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха. Газообразные продукты, которые выделялись при нагреве образцов, регистрировались с помощью масс-спектрометрической приставки VG ProLab. Для записи ИК-спектров в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  использовали ИК-фурье-спектрометр Nicolet 5700.

Рентгенофазовому анализу были подвергнуты следующие образцы медьсодержащих порошков (рис. 2): кривая 1 – исходный порошок, полученный методом плазмодинамического синтеза с помощью КМПУ с медными электродами; кривая 2 – порошок после термообработки в вакууме при 420 °С; кривые 3 и 4 – порошки после нагрева в воздухе до 435 и 800 °С соответственно. Согласно данным рентгенофазового анализа, в состав исходного порошка входит металлическая медь, оксиды меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , а также гидратированный гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Нагрев порошка в вакууме до 420 °С осуществлялся с помощью температурной приставки Anton Paar ТТК450 к дифрактометру, скорость нагрева составляла 25 °С/мин, длительность выдержки при указанной температуре – 70 мин. На рентгенодифрактограмме порошка после термообработки исчезают рефлексы, соответствующие гидратированному гидроксиду меди, который разлагается на оксид меди  $\text{CuO}$  и воду.

С целью изучения морфологии частиц, образующихся в процессе плазменического синтеза, были проведены электронно-микроскопические исследования медьсодержащего порошка. На рис. 3 показаны микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, исходного синтезированного порошка (рис. 3, а), а также образцов после термообработки в вакууме при 420 °С (рис. 3, б) и в воздухе при температурах 435 и 800 °С (рис. 3, в и г). Частицы исходного порошка имеют разную форму: близкую к сферической, вытянутую продолговатую и форму прямоугольников с пористой структурой. Последние, имеющие размер 80–150 нм, могут быть отнесены к гидратированному гидроксиду меди. Согласно данным [7], подобная пористая структура была получена после воздействия на гидратированный гидроксид меди электронного пучка при проведении микроскопических исследований. После термообработки частицы порошка приобретают огранку, что связано с формированием оксида меди CuO.



**Рис. 2.** Рентгенодифрактограмма медьсодержащих продуктов плазменического синтеза: кр. 1 – исходный образец; кр. 2 – после термообработки в вакууме при 420 °С; кр. 3 – после термообработки в воздухе при 435 °С; кр. 4 – после термообработки в воздухе при 800 °С



**Рис. 3.** Микрофотографии медьсодержащих продуктов плазмодинамического синтеза: а – исходного; б – после термообработки в вакууме при 420 °С; в – после термообработки в воздухе при 435 °С; г – после термообработки в воздухе при 800 °С

Показана возможность прямого плазмодинамического синтеза нанодисперсных медьсодержащих порошков с помощью сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа. Компонентами порошка, полученного плазмодинамическим методом, являются металлическая медь, оксиды меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , а также гидратированный гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термического анализа исследованы изменения, происходящие в составе продукта синтеза при нагревании в вакууме и воздухе. Термическая обработка синтезированного порошка в воздухе при нагреве до 800 °С позволила получить нанодисперсный продукт, основной кристаллической фазой которого является оксид меди  $\text{CuO}$ .

В работе показана возможность прямого плазмодинамического синтеза нанодисперсных медьсодержащих порошков с помощью сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа.

Компонентами порошка, полученного различными методами, являются металлическая медь, оксиды меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , а также гидратированный гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термического анализа исследованы изменения, происходящие в составе продукта синтеза при нагревании в вакууме и воздухе. Термическая обработка синтезированного порошка в воздухе при нагреве до 800 °С позволила получить нанодисперсный продукт, основной кристаллической фазой которого является оксид меди  $\text{CuO}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сухоруков Ю. П., Гижевский Б. А., Мостовщикова Е. В. и др. // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – Вып. 3. – С. 81–89.
2. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т.51. – № 10. – С. 116–119.
3. Коробочкин В. В., Усольцева Н. В., Горлушко Д. А., Балмашнов М. А. // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 3–16.
4. Ушаков А. В., Карпов И. В., Лепешев А. А. и др. // Материаловедение. – 2013. – № 7. – С. 29–32.
5. Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 10. – С. 25–29.
6. A. A. Sivkov,,A. S. Saygash,,Y. L. Kolganova, I.I. Shanenkov, Phase analysis study of the copper-aluminum contact pair obtained by plasma dynamic method IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 66 (2014) 012048 doi:10.1088/1757-899X/66/1/012048, pp.1-5
7. SinghD. P., OjhaA. K., and Srivastava O.N. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 3409–3418.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТОДА В РЕЖИМЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ

Закусилов В. В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Явление электронной эмиссии в современном мире представляет большой интерес благодаря развитию электроники и широкому использованию устройств генерирующих потоки электронов. Однако остаётся актуальной проблема поиска новых эффективных эмиттеров и улучшение характеристик существующих типов катодов.

Как известно стабильность работы эмиссионного катода зависит от материала, из которого он изготовлен. Важны такие характеристики как низкая работа выхода, достаточно высокая температура плавления и кипения, высокая механическая прочность, электропроводностью и плотность тока эмиссии. Работа выхода является основной характеристикой в выборе материала, которая равна энергии, затраченной на удаление электрона с поверхности Ферми твёрдого тела в среду [1].

Можно выделить несколько групп катодов: полупроводниковые, пленочные, катоды чистых металлов, тугоплавкие соединения переходных металлов с бором и углеродом и сложные катоды.

Катоды, содержащие в себе металл, являются высокотемпературными эмиттерами, работа выхода которых зависит от электронного строения вещества. Их особенность базируется на электронной структуре металлов, с которой связаны также и особенности строения поверхностно расположенных атомов. Щелочные и редкоземельные металлы из-за низких сил межатомной связи имеют минимальную работу выхода в каждой периоде. В случае длинных периодов по мере заполнения *d*-оболочки работа выхода металлов увеличивается, достигая максимального значения для металлов VIII группы в пятом и шестом периодах [2].

В последнее десятилетие интенсивно разрабатываются для различных физических устройств катодные узлы на основе тугоплавких соединений. Это карбиды и бориды переходных металлов, а также бориды редкоземельных элементов. В конструкции