

Рис. 2. Значения предельной адсорбции низших алканов  $C_1-C_4$  на катализаторе 0.05% Pt-AC-60

ответственно 94.0% и 75.8% при температуре реакции 500°C и объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что выход ароматических углеводородов и алканов  $C_1-C_2$  увеличивается с повышением температуры реакции и времени контакта.

Процесс совместной конверсии пропана и бутанов целесообразно проводить при температуре выше 400°C, т.к. при более высокой температуре ароматизации подвергаются не

только бутаны, но и пропан, как содержащийся в исходном сырье, так и образующийся из бутанов в ходе реакции.

#### Список литературы

1. Кубасов А.А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра // Соросовский образовательный журн. 2000. Т.6, №6. С.44–51.
2. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 1998. Т.38, №6. С.439–457.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С. Каталитические и кислотные свойства пентасилов, модифицированных переходными элементами // Нефтехимия. 1992. Т.32, №1. С.3–11.
4. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. №6. С.1018–1028.
5. Восмерилов А.В. Каталитическая активность и селективность кристаллических элементоалюмосиликатов в превращении низших алканов // Журн. прикладной химии. 1996. Т.69, №8. С.1341–1344.
6. Латидус А.Л., Павлова В.А., Некрасов Н.В., Дергачев А.А. Ароматизация этана на цеолитах Ga + Pt(HZSM-5), полученных методом твердофазного модифицирования // Нефтехимия. 2010. Т.50, №2. С.126–131.
7. Восмерилова Л.Н., Литвак Е.И., Восмерилов А.В., Ушева Н.В. Превращение природного газа на La-Mo-содержащих высококремнеземных цеолитах // Нефтехимия. 2010. Т.50, №3. С.212–216.
8. Колягин Ю.Г. Механизмы превращения алканов на Zn-содержащих цеолитах по кинетическим и спектральным данным: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 156 с.

УДК 541.135

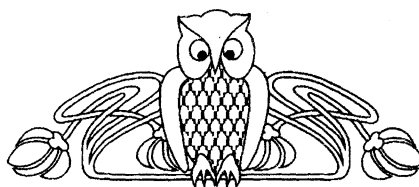
## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромадёнкина, Т.Н. Бугаева

Саратовский государственный университет  
E-mail: ReshetovVA@chem.sgu.ru

Установлено, что оптимальным способом получения композитов и покрытий является нанохимический синтез с применением нанодисперсных порошков. Впервые были получены наноструктурные композиционные и керамические материалы на поверхности алюминия и его сплавов (дюралюмин, авиалюмин, магналия, силумин), состоящие из металлических матриц (титановой, магниевой и алюминиевой) и керамических наполнителей (корунд, периклаз, рутил).

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные покрытия на алюминии.



## Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Composite Coatings on Aluminum and its Alloys

A.N. Nikolaichuk, V.A. Reshetov, S.B. Romadenkina, T.N. Bugaeva

We found that the best way to obtain composites and coatings is nanochemical synthesis using nanopowders. Firstly we were obtained nanostructure composite and ceramic materials on the surface of aluminum and its alloys (duralumin, avialumin, magnaliya, silumin), consisting of metal matrix (titanium, magnesium and aluminum) and ceramic filler (corundum, periclase, rutile).

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis, composite coatings on aluminum.



Разработка новых способов нанохимического синтеза многофункциональных композиционных материалов представляет собой актуальную задачу современного материаловедения [1–6]. Особый интерес вызывает направление формирования композиционных и керамических защитных огне-, хемо- и абразивостойких покрытий на алюминии и его авиационных сплавах. Серьезные задачи стоят в плане полной или частичной замены ценных металлов и сплавов на дешевые и доступные композиты и керамику, которые обладают гораздо более высокими эксплуатационными показателями. Однако до настоящего времени, несмотря на усилия ученых и технологов, эти проблемы ещё не решены. Это создает необходимость экспериментального проведения системы научных и технологических мероприятий по исправлению создавшегося положения [7–9].

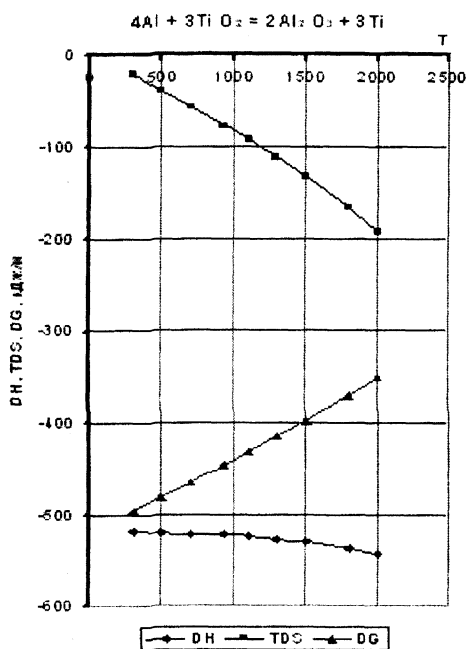
Цель исследования – разработка и экспериментальная проверка новых эффективных технологий производства наноструктурных композиционных и керамических материалов в виде монокристаллических и защитных (самозащитных) покрытий на поверхности алюминия и авиационных спла-

вов, обладающих предельно высокими эксплуатационными показателями и многофункциональностью.

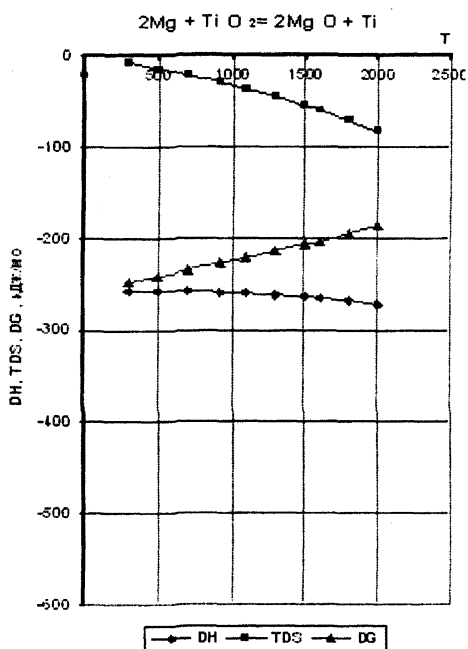
Объектами исследования являлись наноструктурные композиционные и керамические материалы и защитные покрытия на алюминии и его сплавах, синтезированные различными способами.

В процессе работы проводился сравнительный анализ следующих способов формирования композитов и покрытий: магниетермический синтез, химическое окисление, реверсированное анодно-катодное осаждение, плазменная, микродуговая и паровоздушная обработка, нанесение окрасочных огнезащитных слоев, проведение окислительно-восстановительных процессов, сплавление оксидов. Установлено, что оптимальным способом получения композитов и покрытий является нанохимический синтез с применением нанодисперсных систем металлического алюминия и магния, оксидов Ti (IV) и концентрированных растворов солей.

На рисунке представлены зависимости изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропийного фактора от температуры.



а



б

Зависимости изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропийного фактора от температуры: а – для алюмотермического, б – для магниетермического синтезов



Как видно из рисунка, исследуемые процессы протекают самопроизвольно с выгодной энергетикой по величине изобарно-изотермических потенциалов ( $\Delta G_1 = -496 \div -351$  кДж/моль,  $\Delta G_2 = -249 \div -188$  кДж/моль в интервале температур 298–2000 К). Реакции сопровождаются большим экзотермическим эффектом ( $\Delta H_1 = -517 \div -543$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = -258 \div -273$  кДж/моль в том же интервале температур).

Таким образом, методом термодинамического моделирования основных химических реакций, возможных на поверхности алюминия, установлено, что они являются самопроизвольными и сопровождаются выделением огромного количества теплоты. Это обстоятельство является положительным фактором, так как реакции не требуют больших энергетических затрат извне на их осуществление.

С целью изучения фазовых превращений компонентов реакций был проведен комплексный термогравиметрический анализ (ТГА) изучаемых систем, результаты которого представлены в табл. 1.

На основе данных ТГА можно сделать следующие выводы:

1) для осуществления металлотермического синтеза следует применять нанодисперсные порошки;

2) в качестве иницилирующего агента алюмотермической реакции получения композиционных материалов можно использовать нанодисперсный порошок металлического магния или его металлотермическую смесь с диоксидом титана;

3) нанохимический синтез целесообразно проводить в инертной атмосфере.

Нами был отработан технологический режим процесса получения композиционных покрытий на алюминии и сплавах алюмотермическим способом, результаты которого представлены в табл. 2.

В итоге поисковой экспериментальной работы нами были найдены оптимальные условия (в будущем технологический режим) нанохимического синтеза покрытий на алюминии и его сплавах:

а) композиционных покрытий из магний-алюмотермической смеси

- температура  $t = 450^\circ\text{C}$ ;
- должны использоваться нанохимические порошки Al, Mg, и  $\text{TiO}_2$ ;
- соотношение Al : Mg в алюмотермической смеси 10 : 3;
- увеличение содержания Mg до 100% к Al в алюмотермической смеси приводит к увеличению скорости нанохимического синтеза ~ в 2–2.5 раза;
- вид синтеза – самопроизвольная экзотермическая реакция;
- полуадиабатическая оболочка;
- запал (спиртовая горелка);
- время подогрева  $1\text{см}^2$  поверхности Al с покрытием – 1.5–2 мин;

Таблица 1

Результаты комплексного термогравиметрического анализа нанодисперсных порошков алюминия, магния, диоксида титана и их композиций

№	Объект исследования	Условия эксперимента	Данные ТГА		
			Температура, $^\circ\text{C}$ , тип теплового эффекта	Изменение массы образца, %	
1	Алюминий (пудра)	Нагрев 20–1000 $^\circ\text{C}$ 10 $^\circ/\text{мин}$	I 540-экзо	70	
2	Алюминий (нано)	Нагрев 20–1000 $^\circ\text{C}$ 10 $^\circ/\text{мин}$	Без нагрева	–	0
			I 350-экзо	50	
			II 430-экзо III 570-экзо	28 12	
3	Магний (нано)	Нагрев 20–1000 $^\circ\text{C}$ 10 $^\circ/\text{мин}$	Без нагрева	–	0
			I 350-экзо II 430-экзо III 570-экзо	62 26 10	
			I 500-экзо	20	
4	Al пудр + $\text{TiO}_2$	Нагрев 20–1000 $^\circ\text{C}$ 10 $^\circ/\text{мин}$	I 500-экзо	20	
5	Al <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$	Нагрев 20–1000 $^\circ\text{C}$ 10 $^\circ/\text{мин}$	I 350-экзо	4	
			II 530-экзо	13	
			III 640-экзо	16	
6	Mg <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$	- // -	I 350-экзо	48	
			II 430-экзо	26	
			III 570-экзо	20	
7	Al <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$ + Mg <sub>нано</sub> = 2:1	- // -	I 350-экзо	14	
			II 430-экзо	20	
			III 640-экзо	22	
8	(Al <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$ ) + (Mg <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$ ) = 2:1	- // -	I 350-экзо	14	
			II 530-экзо	10	
			III 640-экзо	12	
9	$\text{TiO}_2$	- // -	I 520-эндо	4	
			II 900-эндо	7	
10	Al <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$	В атмосфере азота	I 530-экзо	7	
			II 640-экзо	12	
11	Mg <sub>нано</sub> + $\text{TiO}_2$	В атмосфере азота	I 350-экзо	8	
			II 430-экзо	10	
			III 560-экзо	14	



Таблица 2

Обработка технологического режима процесса получения композиционных покрытий на алюминии и сплавах алюмотермическим способом

Подложка	Наносимая смесь	Результат				
		25°C		350°C		450°C
		ход син-теза	ход син-теза	адге-зия	ход син-теза	адге-зия
Алюминий	Al <sub>компакт</sub>	-	-	-	-	-
	Al <sub>пудра</sub>	-	-	-	-	-
	Al <sub>нано</sub>	-	-	-	-	-
	Al <sub>пудра</sub> + Mg <sub>нано</sub>	-	-	-	+	-
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:1	-	-	-	+	-
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	-	+	-	+	-
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	+	+	-
	Al <sub>компакт</sub> + TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
	Al <sub>пудра</sub> + TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
	Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub>	-	-	-	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:1	-	-	-	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	-	-	-	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	-	+	+
(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:20	-	+	+	+	+	
Дюраль	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	-	-	-	+	-
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	+	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	+	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:20	-	+	+	+	+
Магналий	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	-	+	-	+	+
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	+	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:10	-	+	+	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:20	-	+	+	+	+
Объемные КМ (в тигле)	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:2	-	+	+	+	+
	Al <sub>нано</sub> + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	-	+	+	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:1	-	+	-	+	+
	(Al <sub>нано</sub> + TiO <sub>2</sub> ) + Mg <sub>нано</sub> = 10:3	+	-	+	+	+

- б) керамических покрытий из смеси нанохимических порошков Al и Mg
- соотношение Al:Mg = 10:3;
  - запал (спиртовая горелка);
  - нанесение красочного слоя, наполненного смесью Al и Mg;
  - вид синтеза - самопроизвольная экзотермическая реакция.

Таким образом, были получены первые экспериментальные доказательства принципиальной возможности получения композиционных и керамических покрытий и определены оптимальные условия формирования их опытных образцов.

С целью расшифровки фазового состава продуктов, получаемых при нанохимическом синтезе, были сняты рентгеновские дифрактограммы. На основе рентгенографических исследований фазового состава композитов и покрытий установлено, что продукты магний-алюмотермической реакции с TiO<sub>2</sub> состоят из металлического Ti (гексагональной формы), в качестве основной фазы присутствуют также: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модификации корунд (гексагональной формы) и MgO – периклаз (кубической формы).

С целью определения элементного состава композиционных и керамических покрытий, полученных различными нанохимическими способами в объеме и на поверхности алюминия, магналия и дюралья, были проведены масс-спектроскопические исследования. Из масс-спектроскопических исследований видно, что композиты, в объеме образующиеся при алюмотермическом синтезе с участием нанохимических порошков: Al в качестве восстановителя, Mg в качестве инициатора и TiO<sub>2</sub> в качестве окислителя, содержат значительные количества элементного Mg, Al, Ti, осколков MgO, AlO, TiO.

Таким образом, путем нанохимического синтеза с участием порошков Al, Mg, TiO<sub>2</sub> на поверхности алюминия, магналия и дюралья формируются преимущественно слоистые композиты, включающие титановую матрицу с примесями оксида титана (в глубине) и Al (Mg) с примесями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MgO) на поверхности объекта. Нанохимический синтез на поверхности алюминия и магналия с участием порошков Al (основы) и Mg (инициатора) приводит к образованию металлокерамических покрытий с преобладанием магниевого компонента сверху и Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – внизу. Масс-спектроскопический анализ подтверждает данные рентгенофазового анализа о составе продуктов.

В результате исследования впервые были созданы наноструктурные композиционные и керамические материалы на поверхно-



сти алюминия и его сплавов (магналия, дюраля, силумина), состоящие из металлической матрицы (Ti, Mg, Al) и керамического наполнителя ( $Al_2O_3$ , MgO,  $TiO_2$ ).

Отработаны методики рентгеноструктурного и масс-спектроскопического анализа определения состава покрытий.

Проведено термодинамическое моделирование процессов получения объектов.

#### Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М., 2004. 328 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., 2003. 288 с.

3. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Пер. с яп. М., 2005. 134 с.
4. Уайтсайде Дж., Энглер Д., Андерс Р. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М., 2002. 292 с.
5. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / Пер. с англ. М., 2004. 240 с.
6. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. М., 2004. 311 с.
7. Физические основы ракетного оружия. М., 1972. 312 с.
8. Карминский В.Д. Техническая термодинамика и теплопередача: Курс лекций. М., 2005. 224 с.
9. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М., 2004. 304 с.

УДК 542(952+978):628.34

## РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

Н.В. Кожевников, Н.И. Кожевникова, М.Д. Гольдфейн

Саратовский государственный университет  
E-mail: KozhevnikovNV@info.sgu.ru



По результатам исследований кинетики и механизма полимеризации виниловых мономеров разработаны пути решения некоторых экологических проблем полимерной химии, таких как стабилизация мономеров для предотвращения образования балластных полимеров вследствие спонтанной полимеризации, протекающей в условиях синтеза, очистки и хранения мономеров, создание экологически чистых безэмульгаторных латексов, синтез полимерных флокулянтов для очистки воды от дисперсных частиц.

**Ключевые слова:** полимеризация, ингибирование, стабилизация мономера, безэмульгаторный латекс, полимерный флокулянт, кинетика, механизм.

#### Solving Some Environmental Problems of Polymer Chemistry

N.V. Kozhevnikov, N.I. Kozhevnikova, M.D. Goldfein

The kinetics and mechanism of vinyl monomer polymerization were studied. Ways to solve some environmental problems of polymer chemistry have been developed, namely, monomer stabilization to avoid the formation of side polymers due to spontaneous polymerization while synthesis, purification and storage of monomers, synthesis of environmentally-pure emulgator-free latexes, synthesis of polymeric flocculants for water purification from disperse particles.

**Key words:** polymerization, inhibition, monomer stabilization, emulsion-free latex, polymeric flocculant, kinetics, mechanism.

Загрязнение окружающей среды относится к числу важнейших проблем современной экологии. Значительно ухудшают состояние природных систем многие организуемые человеком производства, в том числе химические.

Одним из направлений развития химии последних десятилетий было создание и широкое применение синтетических полимерных материалов. Это привело к возникновению новых экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды этими материалами, а также отходами их производства и производства мономеров, являющихся сырьевой базой для полимерной промышленности.

Данная работа выполнена на основе проведенных на кафедре охраны окружающей среды и безопасности жизнедеятельности биологического факультета Саратовского университета экспериментальных исследований кинетики и механизма радикальной полимеризации виниловых мономеров. Анализ полученных данных позволил решить проблемы загрязнения окружающей среды.

Основные кинетические исследования полимеризации и некоторых других реакций, сопровождающихся объемными эффектами, проведены dilatометрическим методом в специальных стеклянных dilatометрах нескольких типов в атмосфере воздуха и в бескислородных условиях. Освобождение реак-