Металлургия и материаловедение

УДК 621.762

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ ТІ-АL-С-В*

Е.А. Амосов¹, Д.Ю. Ковалев², Е.И. Латухин¹, С.В. Коновалихин², А.Е. Сычев²

¹Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

Проведены исследования возможности получения твердого раствора на основе кристаллической решетки МАХ-фазы карбоалюминида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) путем замещения части атомов углерода атомами бора в исходной шихте. Отмечены стадии формирования продуктов CBC-реакции при протекании синтеза методом динамического рентгенофазового анализа. Оценено влияние содержания бора в исходной шихте на качественный и количественный состав продуктов CBC реакции, в частности на количественное соотношение образующихся при реакции МАХ-фаз типа 312 и 211.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбоалюминид титана, твердый раствор, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В современном материаловедении особое внимание привлекают МАХфазы – тройные соединения, отвечающие формуле $M_{n+1}AX_n$ с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х – углерод или азот [1]. Подобные соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки [$M_{n+1}X_n$] разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA группы. Слои-

^{*}Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 15-08-02331.

Евгений Александрович Амосов (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Дмитрий Юрьевич Ковалев (к.т.н.), заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований.

Евгений Иванович Латухин (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Сергей Владимирович Коновалихин (к.ф.-м.н.), старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований.

Александр Евгеньевич Сычев (к.т.н.), заведующий лабораторией физического материаловедения.

стость на уровне кристаллической структуры приводит к выраженному ламинатному строению зерна МАХ-фазы с толщиной слоев до нескольких десятков нанометров. Такое строение дает возможность деформации материала без макроскопических повреждений и разрушений. При нагружении наноламинатная структура материала испытывает сдвиговые деформации между слоями, наблюдаются их изгиб и расслоение. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают свойства металлов и керамики [2]. Подобно металлам, они электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость. В то же время как керамика они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью [3–5].

К настоящему времени известно около 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, которые содержат в качестве элемента Х углерод или азот [1]. Установлена возможность легирования МАХ-фаз близкими по периодической таблице элементами. Синтезирован ряд твердых растворов с частичным замещением атомов М и А атомами с близким атомным радиусом [6–10]. Изоморфное замещение одного элемента другим ведет к изменению механических и теплофизических свойств материала и представляет интерес с точки зрения создания функциональных материалов на основе четверных и более соединений со структурой МАХ-фазы. Важным представляется вопрос о возможности замещения атомов X (углерод или азот) в карбидных или нитридных слоях $[M_{n+1}X_n]$ атомами бора. Попытки получить МАХ-фазу, в которой часть атомов углерода замещена атомами бора, были неудачными – синтезированные материалы представляли собой композит МАХ-фаза – диборид [11]. В работе [12] при борировании поверхности MAX-фазы Ti₂AlC образовывался слой, содержащий фазы TiB₂ и TiC. Попытка создать MAX-фазу на основе бора Ті-Ge-В также оказалась неудачной [13]. Вместе с тем близость атомных радиусов бора, азота и углерода свидетельствует о потенциальной возможности существования подобных фаз. Фазовые равновесия подробно изучены только в тройных системах M-X-X`и M-Al-X (М – переходный металл, X – B, C, N, Si) [14], в то время как данные по четверным системам, одновременно включающим В и С, отсутствуют.

Типичным и наиболее изученным представителем МАХ-фаз является соединение Ti₃AlC₂, одним из способов получения которого является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) [15–18].

Целью данной работы являлось установление возможности синтеза соединения Ti₃Al(C,B)₂ из порошковой смеси Ti-Al-C-B методом CBC в режиме горения и исследование влияния отношения C/B на процесс фазообразования и параметры кристаллической структуры полученной MAX-фазы. Для установления последовательности фазообразования в процессе CBC применялся метод времяразрешающей дифракции.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов использовали следующие порошки: титан марки ПТС (чистота 98 %, средний размер частиц 100 мкм), углерод технический (сажа) марки П-701 (99,5 %, 2 мкм), алюминий марки ПА-4 (99 %, 50 мкм) и бор аморфный черный марки Б-99В (99,0 %, 5 мкм). Для удаления влаги порошки подвергали сушке на воздухе при температуре 120 °C в течение 2 часов. Смешивание порошков производили вручную в фарфоровой ступке.

Соотношение компонентов выбиралось исходя из известных данных о необходимости избыточного содержания алюминия в исходной смеси для получения максимального выхода MAX-фазы [18]. Молярный состав смеси для синтеза фазы $Ti_3AlC_2 - 3Ti+2Al+2C$, а при частичной замене углерода на бор – 3Ti+2Al+2((1-x)C+xB), где x – доля атомов бора (0; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75). Из порошковых смесей прессовали образцы размером $13 \times 30 \times 5$ мм и относительной плотностью 0,5.

Эволюция материала при нагреве исследовалась методом времяразрешающей дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющим регистрировать изменения фазового состава и агрегатного состояния материала в реальном времени. Идея метода заключается в регистрации последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией от материала в течение синтеза [19–21]. Использовалась установка на базе аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим линейным детектором со временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении $(\lambda = 1,54178 \text{ Å})$, в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга – Брентано. Образец помещался в герметичную камеру с бериллиевыми окнами для прохождения рентгеновских лучей, оборудованную системой поджига. Пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом $\sim 20^{\circ}$ и освещал площадку сечением 2×10 мм². Угловой интервал регистрации рентгеновского спектра составлял 25°-60° по шкале 20. Экспозиция единичной рентгенограммы – 1 секунда. Синтез проводили в режиме горения с инициированием реакции локальным нагревом торца образца вольфрамовой спиралью. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца в его центральной части. Сигналы от термопары через аналого-цифровой преобразователь записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Исследования методом TRXRD проводились в среде гелия при избыточном давлении 0,5 атм. Для получения статистически достоверных данных проводили по три эксперимента для каждого состава.

Рентгеноструктурные исследования образцов после синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке и излучении Си К_а. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 7 \div 70^\circ$ с шагом съемки 0.02° и временем набора в точке 2 секунды. Количественное соотношение фаз определялось методом Ритвельда в программном пакете PDWin НПП «Буревестник» с использованием известных структурных данных полученных фаз. Параметры ячейки MAX-фаз рассчитывались методом внутреннего стандарта (эталон – кремний SRM640D).

Результаты и их обсуждение

Дифракционная картина горения смеси 3Ti+2Al+2C представлена на рис. 1. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол – время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма процесса. До инициирования горения на дифракционном поле наблюдаются линии исходных компонентов смеси Ti и Al. Дифракционные линии углерода не фиксируются, т. к. используемая сажа является рентгеноаморфной. В момент прохождения фронта горения через зону регистрации на термограмме

фиксируется скачок температуры и происходит резкое падение до уровня фона интенсивности линий Ti и Al, что свидетельствует о плавлении исходных компонентов и начале взаимодействия. Одновременно наблюдается возникновение двух линий, идентифицируемых как линии (111) и (200) фазы ТіС. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено взаимодействием титана и углерода. Можно предположить, что в этот период карбид титана, находящийся в кристаллическом состоянии, окружен расплавом Ti-Al. Дифракционные линии формирующихся фаз существенно уширены по сравнению с линиями исходных элементов, что в первую очередь обусловлено значительной деградацией поверхности, с которой происходит регистрация рентгеновского спектра. Максимальная измеренная температура составила 850 °C. что ниже адиабатической температуры взаимодействия титана с углеродом, составляющей более 3000 °C. Такое несоответствие обусловлено экспериментальными условиями измерения температуры – спай термопары находится в контакте с поверхностью образца и не отражает реальную температуру, позволяя лишь качественно характеризовать тепловыделение при прохождении волны горения. После прохождения волны горения в течение 4-5 секунд на дифракционном поле фиксируются только дифракционные линии TiC. В этот период наблюдается заметное смещение их углового положения, свидетельствующее об охлаждении синтезированного материала. Начиная со 2-й секунды интенсивность линий ТіС начинает падать, что указывает на уменьшение его содержания в материале. Возникает дифракционная линия, угловое положение которой отвечает интенсивным линиям MAX-фаз (104) Ti₃AlC₂ и (103) Ti₂AlC в области $2\theta = 39 \div 40^{\circ}$. Учитывая уменьшение интенсивности линий TiC после прохождения фронта горения, можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti-Al. Расплав насыщается углеродом, и при остывании происходит кристаллизация тройных соединений. Аналогичный результат был получен при исследовании фазообразования при горении смесей Ті-Si-C и Ti-Al-C [18, 22]. Было показано, что за фронтом горения происходит растворение первоначально образовавшегося карбида в расплаве Ti-Si (Ti-Al) с последующей кристаллизацией МАХ-фазы.



Рис. 1. Дифракционная картина горения смеси 3Ti+2Al+2C

Таким образом, при горении смеси 3Ti+Al+2C формирование материала происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. Временной интервал образования TiC не превышает 1 секунду. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом TiAl. После прохождения фронта горения в течение ~5 секунд происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией MAX-фазы.

РФА продукта синтеза (рис. 2), показал, что полученный продукт является многофазным (табл. 1). Суммарное содержание МАХ-фаз составляет 75 %, а содержание TiC не превышает 6 %. Обнаружены также интерметаллидные фазы Al₃Ti и Al₅Ti₂.

При замещении в смеси 15 ат. % углерода бором дифракционная картина принципиально не изменяется. Основной реакцией, обеспечивающей распространение фронта горения, остается реакция образования TiC, а формирование MAX-фаз начинается через 4–5 секунд после прохождения волны. РФА показывает наличие 6 фаз в синтезированном материале (см. табл. 1). Помимо фаз, образующихся при синтезе материала без добавления в смесь бора, в продукте обнаружено около 6 % TiB₂.

Принципиальные изменения в дифракционной картине процесса происходят при замещении более 50 % углерода бором (рис. 3). При прохождении волны горения через зону регистрации наблюдается возникновение четырех дифракционных линий, две из которых, как и ранее, соответствуют отражениям (111) и (200) фазы TiC. Две другие линии идентифицируются как линии (100) и (101) фазы TiB₂. Принимая во внимание одновременное образование TiC и TiB₂, можно утверждать, что протекают параллельные реакции синтеза данных соединений. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено обеими реакциями.



Рис. 2. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси 3Ti-2Al-2C

Кол-во бора, % ат.	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	TiC	TiB ₂	TiAl ₃	С	TiAl
0	28,5	46,3	5,6	-	19,6	-	-
15	10,6	41,1	7,9	6	34,5	>0	-
25	19,6	44,9	1,3	6,2	19,9	8,1	_
50	33,5	10,48	2	10,3	_	5,5	38,2
75	28,8	_	_	20,5	_	11,8	38,9

Фазовый состав материала в зависимости от добавки бора

В течение 4 секунд после прохождения фронта горения на дифракционном поле фиксируются только дифракционные линии TiC и TiB₂, сдвигающиеся в область больших углов вследствие уменьшения температуры. Далее в случае смеси с 50%-м замещением атомов углерода атомами бора наблюдается ослабление интенсивности линий ТіС, что указывает на его частичное растворение в окружающем расплаве Ti-Al. При увеличении содержания бора до 75 ат. % дифракционные линии ТіС в течение 4-5 секунд полностью исчезают с дифракционного поля, свидетельствуя о его полном растворении в окружающем расплаве. Интенсивность линий фазы TiB₂ остается практически постоянной, что говорит об отсутствии ее взаимодействия с окружающим расплавом Ti-Al. Растворение TiC в расплаве приводит к его насыщению углеродом, и при дальнейшем охлаждении происходит кристаллизация МАХ-фазы. Этот процесс подтверждается возникновением через 4-5 секунд после прохождения волны горения дифракционной линии в области углов $2\theta = 39^\circ - 40^\circ$, отвечающей интенсивным линиям МАХ-фаз (008), (104) Ті₃АІС₂ и (103), (006) Ті₂АІС. Определить, какая из МАХфаз вносит больший вклад в интенсивность данной линии, не представляется возможным вследствие уширения линии при нарушении геометрии регистрации рентгеновского спектра, вызванного деградацией поверхности при горении. РФА материала после охлаждения показал (см. рис. 4), что из расплава преимущественно кристаллизуется фаза Ti₂AlC. Следующей кристаллизующейся фазой является γ-фаза TiAl, дифракционная линия которой возникает через 8–10 секунд после прохождения волны горения (рис. 3, б).



Результаты количественного РФА материала после охлаждения (см. табл. 1) соответствуют полученным методом TRXRD качественным данным по наличию основных соединений в полученном материале.

Таким образом, при горении смеси 3Ti+2Al+2((1-x)C+xB) с замещением более 50 ат. % углерода бором формирование материала также происходит в несколько стадий.

На первом этапе параллельно протекают реакции образования тугоплавких фаз TiC и TiB₂, обеспечивающие основное тепловыделение при горении. В результате в зоне реакции образуются кристаллы TiC и TiB₂, окруженные расплавом TiAl.

Далее происходит растворение TiC в окружающем расплаве, в отличие от TiB₂, который остается в кристаллическом состоянии. При охлаждении расплава Ti-Al, насыщенного углеродом за счет растворения в нем TiC, происходит кристаллизация MAX-фазы, преимущественно Ti₂AlC, а затем γ-фазы TiAl.

Для оценки изменений вида рентгенограмм были проведены расчеты теоретических рентгенограмм гипотетических структур составов $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$ $Ti_3Al(CB)_2$.

При моделировании были учтены данные РСИ кристаллов Ti_2AlN [23]. По этим данным замена атома C на атом N уменьшает параметры ячейки кристалла. Это является следствием меньшего ковалентного радиуса атома N по сравнению с атомом C.



Рис. 4. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси 3Ti+2Al+0,5C+1,5B

Моделирование проводилось с помощью компьютерной программы Mercury CSD 2.0, находящейся в открытом доступе.

Учитывая, что МАХ-фазы являются твердыми растворами [1], в первом приближении можно предполагать линейную зависимость метрики ячейки от состава.

При оценке возможных изменений параметров ячейки мы исходили из того, что ковалентный радиус атома бора больше, чем атома С. Поэтому параметры ячейки гипотетических кристаллов должны увеличиться пропорционально увеличению ковалентных радиусов атомов.



Рис. 5. Сопоставление теоретических рентгенограмм кристаллов Ti_2AlC и гипотетических кристаллов состава $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$

Сказанное выше позволило предположить следующие параметры элементарной ячейки гипотетического кристалла состава $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$: a = 3,123, c = 13,.662 Å, V = 115,4 Å³. MAX-фазы состава Ti_3AlN_2 до сих пор синтезировать не удалось. По этой причине увеличение параметров ячейки по абсолютной величине для гипотетических кристаллов $Ti_3Al(CB)_2$ было принято таким же, как для $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$: a = 3,127, c = 18,750 Å, V = 158,8 Å³. Теоретические рентгенограммы реальных и гипотетических кристаллов приведены на рис. 5, 6.



Рис. 6. Сопоставление теоретических рентгенограмм кристаллов Ti₃AlC₂ и гипотетических кристаллов состава Ti₃Al(CB)₂

Легко видеть, что замещение атомов C на B не приводит к появлению новых отражений в области $5 \le 2\theta \le 60^{\circ}$. Наиболее значимым различием является изменение интенсивности отражений 002 ($2\theta \approx 13.6^{\circ}$ для фазы 211, $2\theta \approx 9.6^{\circ}$ для фазы 312) при частичной замене C на B.

Таким образом, можно отметить, что в случае многофазной системы однозначно доказать внедрение атомов В в структуру МАХ фаз на основании анализа дифрактограмм *невозможно*.

Анализируя на основе данных количественного РФА влияние последовательного замещения углерода бором, можно отметить, что увеличение содержания бора приводит к уменьшению содержания фазы TiC в синтезированном материале (см. табл. 1). Увеличение содержания бора приводит также к появлению свободного углерода в продуктах реакции.

Расчет методом Ритвельда метрики элементарной ячейки MAX-фаз Ti₃AlC₂ и Ti₂AlC не выявил значимых тенденций в изменении параметров при увеличении содержания бора (табл. 2).

Необходимо отметить, что взвешенный R_{wp} -фактор при полнопрофильном уточнении многофазного образца по экспериментальным порошковым дифрактометрическим данным составлял 12–16 %. Такие большие величины R_{wp} , не позволяющие точно рассчитывать параметры, связаны с многофазностью синтезированного материала и наложением основных дифракционных линий фаз.

Таблица 2

Х (% ат. В)	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₂ AlC
0	3,08(3) 18 6(1)	3,06(4) 13,7(4)
15	3,08(3) 18,6(1)	3,05(8) 13.9(7)
25	3,07(3) 18,5(5)	3,06(6) 13,7(1)
50	3,07(4) 18,5(5)	3,05(7) 13,6(5)
75		3,05(9) 13,7(2)
PDF2 000-52-0875 010-78-3753	3,069 18,501	3,06743 13,6988

Параметры ячейки (A) фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ в синтезированном материале в зависимости от содержания В

Таким образом, вопрос о возможности синтеза соединений Ti₃Al(C,B)₂ и Ti₂Al(C,B) из порошковой смеси Ti-Al-C-B требует дальнейшего рассмотрения. Необходим подбор условий синтеза и соотношения исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход MAX-фаз с минимальным содержанием вторичных фаз.

Заключение

1. При протекании CBC-реакции в системе Ti-Al-C-B во всех исследованных составах с различным соотношением углерода и бора формируются только MAX-фазы Ti₂AlC и Ti₃AlC₂.

2. Формирование конечного продукта реакции при любом исследуемом составе CBC-шихты происходит стадийно: на первом этапе образуются карбид титана и диборид титана, примерно через 5 секунд – MAX-фазы Ti_2AIC и Ti_3AIC_2 .

3. Вопрос о возможности синтеза соединений $Ti_3Al(C,B)_2$ и $Ti_2Al(C,B)$ из порошковой смеси Ti-Al-C-B требует дальнейшего рассмотрения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. *Barsoum M.W.* MAX phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Wiley, VCH, 2013. 437 p.
- Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics //American Ceramic Society Bulletin. – 2014. – V. 92. – No. 3. – P. 20-27.
- Barsoum M.W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // Ameri-can Scientist. – 2001. – V. 89. – P. 334-343.
- Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of AX phase materials // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2011. – V. 59. – P. 2238–2257.
- Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman. Study on Structural, Electronic, Optical and Mechanical Properties of MAX Phase Compounds and Applications Review Article // American Journal of Mo-dern Physics. – 2015. – V. 4. – No. 2. – P. 75-91.
- Zhimou Liu, Liya Zheng, Luchao Sun, Yuhai Qian, Jingyang Wang, Meishuan Li. (Cr_{2/3}Ti_{1/3})₃AlC₂ and (Cr_{5/8}Ti_{3/8})₄AlC₃: New MAX-phase Compounds in Ti–Cr–Al–C System // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V.97. – No.1. – P. 67-69.
- Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ceramic Materials Based on the MAX Phases in the Ti-Cr-Al-C System // Russian J. Non-Ferrous Metals. – 2009. – No. 50. – P. 151-159.
- Mockute A., Dahlqvist M., Emmerlich J., Hultman L., Schneider J.M., Persson P.O., Rosen J. Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated (Cr,Mn)₂AlC compounds // Physical Review B. 2013. V. 87. No. 9. P. 094113.
- Yang H., Manoun B., Downs R.T., Ganguly A., Barsoum M.W. Crystal chemistry of layered carbide, Ti₃(Si_{0,43}Ge_{0.57})C₂// J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – V. 67. – No. 12. – P. 2512-2516.
- Cabioch T., Eklund P., Mauchampa V., Jaouen M., Barsouma M.W. Tailoring of the thermal expansion of Cr₂(Al_x,Ge_{1-x})C phases // Journal of the European Ceramic Society. 2013. V.33. No. 4. P. 897-904.
- 11. *Chao Li, Meishuan Li, Yanchun Zhou, Jie Zhang, Lingfeng He.* In Situ Synthesis and Properties of Ti₃AlC₂/TiB₂ Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. No. 11. P. 3615-3620.
- Haddad A., Chiker N., Abdi M., Benamar M.E.A., Hadji M., Barsoum M.W. Microstructure and tribological properties of boronized Ti₂AlC MAX surfaces // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – No 14. – P. 16325–16331.
- Kephart J.S., Carim A.H. Ternary compounds and phase equilibria in Ti-Ge-C and Ti-Ge-B // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – No. 9. – P. 3253-325.
- Гусев А.И. Фазовые равновесия в тройных системах М-Х-Х`и М-АІ-Х (М переходный металл, Х, Х' В, С, N, Si) и кристаллохимия тройных соединений // Успехи химии. 1996. Вып. 65. – № 5. – С. 407-451.
- Lopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – No 12. – P. 3051-3053.
- Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles // Rare Metals. – 2015. – V. 34. – No. 2. – P. 107-110.
- Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti-C-Al // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16. – № 6. – С. 50-55.
- Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – V. 25. – No 1. – P. 30-34.
- 19. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 1. – С. 14-17.
- 20. *Ponomarev V.L., Kovalev D.Yu.* Time-resolved X-ray Diffraction during Combustion in the Ti-C-B System // International Journal of Self-Propagation Synthesis. 2005. V. 14. No 2. P. 111-117.

- Rogachev A.S., Gachon J.C., Grigoryan H.E., Vrel D., Schuster J.C., Sachkova N.V. Phase evolution in the Ti-Al-B and Ti-Al-C systems during combustion synthesis: Time resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – P. 2689-2691.
- Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti-Si-C system: A crystallochemical study // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – V. 23. – No 4. – P. 217-221.
- 23. *Bouhemadow A., Khenata R., Chegaar M.* Structural and elastic properties of Zr₂AlX and Ti₂AlX (X = C and N) under pressure effect // Eur. Phys. J.B. 2007. V. 56. No 3. P. 209-215.

Статья поступила в редакцию 7 марта 2017 г.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN THE TI-AL-C-B SYSTEM

E.A. Amosov¹, D.Yu. Kovalev², E.I. Latukhin¹, S.V. Konovalikhin², A.E. Sytschev²

¹Samara State Technical University 244, Molodogvardeiskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

² Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences 8, Academician Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 132432, Russian Federation

The possibility of obtaining a solid solution based on the crystal lattice of the MAX phase of titanium carbobalide by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) by replacing part of the carbon atoms with boron atoms in the initial charge isinvestigated. The stages of the formation of SHS reaction products during the course of synthesis by dynamic X-ray phase analysis were studied. The effect of boron content in the initial charge on the qualitative and quantitative composition of the products of the SHS reaction is estimated, in particular, on the quantitative ratio of the MAX phases of the 312 and 211 types formed during the reaction.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbobalide, solid solution, X-ray phase analysis.

Evgeniy A. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor. Dmitry Yu. Kovalev (Ph.D. (Techn.)), Head of Laboratory. Evgeniy I. Latukhin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor. Sergei V. Konovalikhin (Ph.D. (Phys. & Math.)), Specialist of Laboratory. Alexander E. Systchev (Ph.D. (Techn.)), Head of Laboratory.

УДК 658.5.012

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРИОДА ПЛАНОВО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ РАБОТ В ЛАБОРАТОРИИ ЛИТЕЙНО-ПРОКАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ*

А.В. Доронин, А.И. Коваленко, Г.Н. Рогачев

Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: grogachev@mail.ru

Работа лаборатории литейно-прокатного стана моделируется как одноканальная система обслуживания с мгновенным обслуживанием и резервным прибором (оптико-электронным спектрометром). Моменты поступления проб на анализ (отбор проб производится в процессе плавки коррозионностойких сталей, горячекатаного проката из рулонов) образуют пуассоновский поток. Спектральный анализ осуществляется корректно с переменной во времени вероятностью. Найдено стационарное распределение вложенной цепи Маркова как решение системы интегральных уравнений. Сформулирована и решена задача многокритериальной оптимизации проведения планово-предупредительных работ. Построены имитационные модели функционирования лаборатории.

Ключевые слова: лаборатория литейно-прокатного комплекса, резервный прибор, скрытый отказ, система обслуживания, стационарное распределение вложенной цепи Маркова, стационарные характеристики, многокритериальная оптимизация.

В лаборатории литейно-прокатного комплекса (ЛЛПК) производится анализ проб в процессе плавки коррозионностойкой стали и горячекатаного проката в рулонах. Для контроля химического состава расплава в ЛЛПК установлены два оптико-электронных спектрометра. В ЛЛПК 1 раз в неделю производятся планово-предупредительные работы (ППР), включающие чистку линзы, замену медных и титановых трубок подачи газа, чистку/замену высоковольтных изоляторов. При отказе спектрометра проводится аварийное восстановление (АВ).

На основе системного подхода и анализа иерархических структур [1] выявлен и формализован процесс проведения ППР в ЛЛПК как объект управления на этапе проектирования работы ЛЛПК. Отправка проб на анализ в ЛЛПК происходит почти на всех стадиях производственных процессов плавки и проката коррозионностойкой и некоррозионностойкой стали (рис. 1). Кроме того, неисправность оборудования ЛЛПК недопустима в процессе оценки соответствия продукции литейно-прокатного комплекса. Так, минута простоя печи стоит от 3 млн рублей. Декомпозиция иерархической структуры технологического процесса литейно-прокатного комплекса позволила выделить ЛЛПК как подсистему спектрального анализа состава проб с учетом связей с остальными подси-

^{*}Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Самарской области в рамках научного проекта № 17-48-630410 p_a.

Артем Владимирович Доронин, аспирант.

Анна Игоревна Коваленко, аспирант.

Геннадий Николаевич Рогачев (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Автоматика и управление в технических системах».

стемами технологического процесса. Были разработаны структурная схема (рис. 2) и блок-схема (рис. 3) функционирования ЛЛПК.



----→ — возврат к технологическому процессу в случае неудовлетворительных результатов анализа пробы.

Рис. 1. Иерархическая структура технологического процесса литейно-прокатного комплекса



Рис. 2. Структурная схема функционирования ЛЛПК

Системный подход и анализ иерархических структур позволяют сделать анализ причинно-следственных связей характеристик ЛЛПК и литейнопрокатного комплекса в целом и осуществить их качественную оценку.



Рис. 3. Блок-схема функционирования ЛЛПК

Описание работы ЛЛПК приведено в табл. 1.

Таблица 1

Описание работы ЛЛПК

Показатель	Значение
Интервал между поступлениями проб	Экспоненциальное распределение $(4000000000000000000000000000000000000$
для спектрального анализа	(интенсивность $\lambda = 15,9 4ac$)
Вероятность нормальной работы основного при-	
бора, зависящая от времени t , прошедшего после	p(t) = 1 - 0,0001t
Вероятность анализа прооы с прожигом по стандартным образцам	q = 0,27, q = 1 - p
Периодичность ППР	Детерминированная величина $ au$
Draug monogoning opening upon	$\Phi P \ F(t) = P\{\alpha \le t\}, \ F(t) = 1 - F(t),$
бремя проведения аварииного восстановления	распределение Эрланга 2-го порядка;
(АВ) основного приоора, ч	среднее значение $E\alpha = 0,5$
	$\Phi P \ \Phi(t) = P\{\gamma \le t\}, \ \overline{\Phi}(t) = 1 - \Phi(t),$
Время проведения ППР основного прибора, ч	распределение Эрланга 2-го порядка; среднее значение $E\gamma = 2$
Вероятность исправности резервного прибора	$p_1 = 0.96, q_1 = 1 - p_1$
Доход в единицу времени исправной работы хотя бы одного прибора, руб/час	c ₁ = 800
Затраты в единицу времени АВ основного прибора, руб/час	c ₂ = 1400

Показатель	Значение
Затраты в единицу времени ППР основного при- бора, руб/час	$c_3 = 700$
Затраты в единицу времени скрытого отказа ос- новного прибора, руб/час	$c_4 = 4600$
Затраты в единицу времени отказа резервного прибора, руб/час	$c_5 = 5600$

Аналитическая модель функционирования ЛЛПК

Для описания функционирования ЛЛПК используем полумарковский процесс $\xi(t)$ с дискретно-непрерывным множеством состояний [2], как это сделано, например, в [3].

Для этого определим фазовое пространство состояний системы:

 $E = \{10, 10x, 10x0, s0x, 20x, 21xy, 22xy, 30, 31y, 32y, 40x; 0 < x < \tau, y > 0\}.$ (1)

Здесь 10 – основной прибор начал функционировать после очередных ППР;

10x — поступила проба для анализа; прожиг по стандартным образцам не проводится, но скрытый отказ не наступил; время *x* прошло с момента окончания последних ППР прибора;

s0x — поступила проба для анализа; проведен прожиг по стандартному образцу, расхождение спектра не обнаружено; время x прошло с момента окончания последних ППР прибора;

10x0 — окончен ремонт прибора; время *x* прошло с момента окончания последних ППР до только что законченного АВ прибора;

20*x* – начинается АВ прибора, время *x* прошло с момента окончания последних ППР прибора;

21*xy* – поступила проба для анализа, при этом основной прибор находится в состоянии ремонта; анализ успешно проводится резервным прибором; время *x* прошло с момента окончания последних ППР до текущего АВ прибора; время *y* осталось до конца АВ прибора;

22*xy* – поступила проба для анализа, при этом основной прибор находится в состоянии AB; резервный прибор оказался неисправным; время *x* прошло с момента окончания последних ППР до текущего ремонта прибора; время *y* осталось до конца AB прибора;

30 – начало проведения ППР прибора;

31у – поступила проба для анализа, при этом основной прибор находится в состоянии ППР; анализ успешно проводится резервным прибором; время у осталось до конца ППР прибора;

32*y* – поступила проба для анализа, при этом основной прибор находится в состоянии ППР; резервный прибор оказался неисправным; время *y* осталось до конца ППР прибора;

40x — поступила проба для анализа; прожиг по стандартному образцу не проводится, наступил скрытый отказ; время *x* прошло с момента окончания последних ППР прибора.

Временная диаграмма функционирования ЛЛПК изображена на рис. 4.

Для нахождения стационарного распределения вложенной цепи Маркова определяются плотности вероятностей переходов из состояний и составляется система интегральных уравнений для стационарного распределения. Исключением плотностей в этой системе уравнений приходим к уравнению восстановления для запаздывающего обрывающегося процесса восстановления [4], обобщенного на случай непостоянной вероятности обрыва процесса восстановления.



Рис. 4. Временна́я диаграмма функционирования системы: П1 – первый прибор (основной), П2 – второй прибор (резервный)

Поэтому решение системы уравнений для стационарного распределения с помощью метода сжатых отображений можно записать следующим образом:

$$\rho(10x) = \rho_{30} p \lambda P(x), \ 0 < x < \tau; \ \rho(s0x) = \rho_{30} q \lambda P(x), \ 0 < x < \tau;$$

$$\rho(10x0) = \rho(20x) = \rho_{30} q \lambda (1 - P(x)), \ 0 < x < \tau;$$

$$\rho(40x) = \rho_{30} p \lambda (1 - P(x)), \ 0 < x < \tau;$$

$$\rho(31y) = \rho_{30} p_1 \lambda \int_0^\infty \varphi(t + y) e^{-\lambda q_1 t} dt, \ y > 0;$$

$$\rho(32y) = \rho_{30} \lambda \left[\overline{\Phi}(y) - p_1 \int_0^\infty \varphi(t + y) e^{-\lambda q_1 t} dt \right], \ y > 0;$$

$$\rho(21xy) = \rho_{30} p_1 q \lambda^2 (1 - P(x)) \int_0^\infty f(t + y) e^{-\lambda q_1 t} dt, \ 0 < x < \tau, \ y > 0;$$

$$\rho(22xy) = \rho_{30} q \lambda^2 (1 - P(x)) \left[\overline{F}(y) - p_1 \int_0^\infty f(t + y) e^{-\lambda q_1 t} dt \right], \ 0 < x < \tau, \ y > 0.$$

Постоянная ρ_{30} определяется условием нормировки

$$\rho_{30} = \left[2 + \lambda \left(\tau + M_{\gamma} \right) + q \lambda \left(1 + \lambda M_{\alpha} \right) \left(\tau - \int_{0}^{\tau} P(x) dx \right) \right]^{-1}.$$

Здесь функция P(x) определяется следующим образом:

$$P(x) = \sum_{n=0}^{\infty} P^{(n)}(x),$$
(3)

$$P^{(0)}(x) = p(x)\left(q + pe^{-\lambda x}\right), \ P^{(n)}(x) = p\lambda \ p(x)\int_{0}^{x} P^{(n-1)}(y)e^{-\lambda(x-y)}dy, \ n = 1, 2, \dots$$

Для определения стационарных характеристик ЛЛПК разобьем фазовое пространство состояний E (1) на непересекающиеся подмножества состояний, соответствующие различным физическим состояниям системы:

 $E_1 = \{10, 10x, 10x0, s0x\}$ – основной прибор исправно функционирует, вто-

рой прибор находится в резерве;

 $E_2 = \{20x, 21xy\}$ – основной прибор находится в состоянии AB, резервный прибор работает в нормальном режиме;

 $E_3 = \{30, 31y\}$ – основной прибор находится в состоянии ППР, резервный прибор работает в нормальном режиме;

 $E_4 = \{40x\}$ – основной прибор находится в состоянии скрытого отказа;

 $E_5 = E_{kp}^{(2)} \cup E_{kp}^{(3)}$ — критическое состояние неисправности системы, где $E_{kp}^{(2)} = \{22xy\}$ — основной прибор находится в состоянии AB, а резервный прибор в это время работает неисправно; $E_{kp}^{(3)} = \{32y\}$ — основной прибор находится в состоянии ППР, а резервный прибор в это время работает неисправно.

С помощью математических ожиданий однократного пребывания вложенной цепи Маркова в состояниях стационарного распределения, полученного в результате решения системы интегральных уравнений (2), и функций, определяющих доход и затраты в единицу времени в каждом состоянии, определены следующие показатели работы ЛЛПК, которые представляют интерес:

- стационарный коэффициент доступности основного прибора

$$K^{+}(\tau) = \frac{q\tau + p\int_{0}^{\tau} P(x)dx + \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{P(\tau)}{p(\tau)}\right)}{\tau + M_{\gamma} + q\lambda M_{\alpha} \left(\tau - \int_{0}^{\tau} P(x)dx\right)};$$

– финальная вероятность критического состояния (скрытых отказов основного или неисправности второго прибора)

$$P^{\kappa p}(\tau) = \frac{\left(\tau - \int_{0}^{\tau} P(x)dx\right)\left(p + q\lambda\left[M_{\alpha} - \int_{0}^{\infty} \overline{F}(t)e^{-\lambda q_{1}t}dt\right]\right) + \frac{1}{\lambda}\left(\frac{P(\tau)}{p(\tau)} - 1\right) + M_{\gamma} - \int_{0}^{\infty} \overline{\Phi}(t)e^{-\lambda q_{1}t}dt}{\tau + M_{\gamma} + q\lambda M_{\alpha}\left(\tau - \int_{0}^{\tau} P(x)dx\right)}$$

- средняя удельная прибыль в единицу календарного времени

$$S(\tau) = \frac{\left(p(c_1+c_4)+q\lambda\left((c_2+c_5)M_{\alpha}-(c_1+c_5)\int_0^{\infty}\overline{F}(t)e^{-\lambda q_1 t}dt\right)\right)\left(\int_0^{\tau}P(x)dx-\tau\right)-(c_3+c_5)M_{\gamma}}{\tau+M_{\gamma}+q\lambda M_{\alpha}\left(\tau-\int_0^{\tau}P(x)dx\right)} + \frac{+c_5\int_0^{\infty}\Phi(t)e^{-\lambda q_1 t}dt+\frac{(c_1+c_4)}{\lambda}\left(1-\frac{P(\tau)}{p(\tau)}\right)+c_1\tau}{\tau+M_{\gamma}+q\lambda M_{\alpha}\left(\tau-\int_0^{\tau}P(x)dx\right)};$$

 – средние удельные затраты в единицу времени исправного функционирования системы (без скрытых отказов и неисправности второго прибора)

$$C(\tau) = \frac{\left(c_4 p + q\lambda \left(c_2 M_{\alpha} + c_5 \left[M_{\alpha} - \int_0^{\infty} F(t)e^{-\lambda q_1 t} dt\right]\right)\right) \left(\tau - \int_0^{\tau} P(x) dx\right)}{\tau - \frac{1}{\lambda} \left(\frac{P(\tau)}{p(\tau)} - 1\right) + \int_0^{\infty} \Phi(t)e^{-\lambda q_1 t} dt + \left(\tau - \int_0^{\tau} P(x) dx\right) \left[q\lambda \int_0^{\infty} F(t)e^{-\lambda q_1 t} dt - p\right]} + \frac{(c_3 + c_5)M_{\gamma} - c_5 \int_0^{\infty} \Phi(t)e^{-\lambda q_1 t} dt + \frac{c_4}{\lambda} \left(\frac{P(\tau)}{p(\tau)} - 1\right)}{\tau - \frac{1}{\lambda} \left(\frac{P(\tau)}{p(\tau)} - 1\right) + \int_0^{\infty} \Phi(t)e^{-\lambda q_1 t} dt + \left(\tau - \int_0^{\tau} P(x) dx\right) \left[q\lambda \int_0^{\infty} F(t)e^{-\lambda q_1 t} dt - p\right]}.$$

Задача многокритериальной оптимизации периодичности ППР ЛЛПК имеет вид:

$$\begin{cases}
K^{+}(\tau) \rightarrow \max_{\tau \in (0,\infty)} \\
P^{\kappa p}(\tau) \rightarrow \min_{\tau \in (0,\infty)} \\
S(\tau) \rightarrow \max_{\tau \in (0,\infty)} \\
C(\tau) \rightarrow \min_{\tau \in (0,\infty)} \\
\tau \in (0,\infty)
\end{cases}$$
(4)

Из записей в журналах ЛЛПК можно сделать вывод, что вероятность корректной работы основного прибора при поступлении очередной пробы непостоянна и зависит от времени, прошедшего с момента окончания последних ППР. В ходе обработки и аппроксимации данных определено, что лучше всего эту зависимость описывает функция времени p(t)=1-0,000 *lt*. На рис. 5 изображена линейная аппроксимация функции вероятности корректной работы прибора.



Рис. 5. Линейная аппроксимация функции вероятности корректной работы основного прибора

Численное решение задачи (4) осуществлялось в пакете Maple при учете 20 слагаемых функции P(x) (3) и привело к следующим результатам (табл. 2).

Таблица 2

		t	t	1
Показатель	Было	Стало	Стало	Стало
	(стандартная	(аддитивная	(оптимизация	(максиминная
	стратегия)	свертка)	по нечетким	свертка)
		$\tau_{ont}^{V} = 76,34$	целям)	$\tau^{R}_{m} = 74.15$
		opi -	$\tau^{Q}_{opt} = 68,91$	opt in the
S, руб/час	550,90	608,06	607,09	607,97
С, руб/час	233,20	177,75	178,52	177,79
K^+	0,922	0,943	0,944	0,944
P^{-}	0,028	0,023	0,023	0,026
$\Delta S(\varepsilon, \%)$		57,16 (10,4 %)	56,19 (10,2 %)	57,07 (10,4 %)
$\Delta C\left(arepsilon,\% ight)$		55,45 (23,8 %)	54,68 (23,5 %)	55,41 (23,8 %)
$\Delta K^+ \left(arepsilon, \% ight)$		0,021 (2,3 %)	0,022 (2,4 %)	0,022 (2,4 %)
$\Delta P^{-}(arepsilon,\%)$		0,005 (17,9 %)	0,005 (17,9 %)	0,002 (7,1 %)

Результаты оптимизации периодичности ППР основного прибора ЛЛПК

На рис. 6 представлены значения оптимальных периодов ППР, полученных при помощи аддитивной свертки при значениях c_3 от 0,05 до 1,00.

Характерной особенностью ЛЛПК является периодическая остановка процесса функционирования, после которой работа некоторое время осуществляется в переходном режиме. Аналитически получить нестационарные характеристики не представляется возможным. С целью получения характеристик в переходных режимах работы была построена имитационная модель ЛЛПК в Anylogic (рис. 7).



Рис. 6. Зависимость значения оптимального периода ППР от затрат на проведение ППР в единицу времени *с*₃ для аддитивной и максиминной сверток



Рис. 7. Имитационная модель функционирования ЛЛПК

Выполнено 6 реализаций функционирования ЛЛПК до 1100 часов для определения характеристик переходного режима. При периоде релаксации 400 часов отклонение экономических показателей от своих стационарных значений составляет не более 137 руб/час; для операционных характеристик этот показатель – не более 0,02. Такой анализ позволяет установить временные рамки применимости полученных в работе результатов оптимизации.

Выводы

В результате многокритериальной оптимизации периодичности ППР ЛЛПК показатели эффективности и надежности функционирования улучшены по сравнению с существующей стратегией: средняя удельная прибыль увеличивается на 10 %, средние удельные затраты уменьшаются на 23 %, коэффициент доступа к первому прибору увеличивается на 2 %, а критическая вероятность неисправного функционирования системы уменьшается на 17 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. *Чернышов В.Н., Чернышов А.В.* Теория систем и системный анализ: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 96 с.
- 2. *Королюк В.С., Турбин А.Ф.* Процессы марковского восстановления в задачах надежности систем. К.: Наук. думка, 1982. 236 с.
- 3. Песчанский А.И., Коваленко А.И. Полумарковская модель ненадежной однолинейной системы обслуживания с потерями и различными типами восстановления // Автоматика и телемеханика. – 2016. – №11. – С. 112-126.
- 4. Кокс Д.Р., Смит В.Л. Теория восстановления. М.: Сов. радио, 1967. 299 с.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.

OPTIMIZATION OF PREVENTIVE MAINTENANCE PERIOD IN THE LABORATORY OF CASTING AND ROLLING COMPLEX OF METALLURGICAL ENTERPRISE

A.V. Doronin, A.I. Kovalenko, G.N. Rogachev

Samara State Technical University 244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The operation of the laboratory of casting and rolling complex is considered as a oneserver queue with immediate service and a reserved server (electro-optical spectrometer). The moments of samples incoming for analysis (while casting and rolling corrosionresistant steel) make a Poisson input. Spectral analysis of samples is carried out correctly with variable probability. The embedded Markov chain stationary distribution is obtained as the solution of integral equations. The problem of multi-criteria optimization of preventive maintenance period is set and solved. Simulation models of the laboratory operation are constructed.

Keywords: laboratory of casting and rolling complex, reserved server, latent failure, queuing system, embedded Markov chain stationary distribution, stationary characteristics, multi-criteria optimization.

Artem V. Doronin, Postgraduate Student. Anna I. Kovalenko, Postgraduate Student. Gennady N. Rogachev (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

УДК 536.46; 541.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРНОГО СВС НАНОПОРОШКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ И ХРОМА И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СО

В.А. Новиков, А.В. Комзолов, А.А. Жадяев

Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрена проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия монооксида углерода за счет использования дорогостоящих катализаторов. Показаны перспективы удешевления современных катализаторов. Изучены закономерности получения нанопорошков на основе оксидов меди и хрома методом растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Исследовано влияние соотношения Cu/Cr в смеси исходных компонентов на фазовый состав, морфологию синтезированных порошков и их каталитические свойства в реакции окисления монооксида углерода. Показаны перспективы использования метода растворного CBC как способа получения катализаторов для реакции каталитического окисления монооксида углерода.

Ключевые слова: нанопорошок, медно-хромовая шпинель, катализаторы, окисление, монооксид углерода, растворный самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Введение

Монооксид углерода (СО) является токсичным и вредным загрязнителем воздуха. Его влияние распространяется не только на человека, но также на растительный и животный мир и косвенно увеличивает глобальное потепление. Низкотемпературное окисление СО на катализаторах является одним из путей решения проблемы снижения выбросов в атмосферу монооксида углерода [1, 2]. Современные катализаторы для окисления СО в СО₂ имеют в своем составе дорогостоящие металлы платиновой группы: Pt, Pd, Rh [3].

Растущие цены на металлы платиновой группы, небольшой срок эксплуатации катализаторов мотивируют производителей уменьшать содержание драгоценного металла в катализаторах или находить замену для данных металлов [4, 5]. Одними из наиболее распространенных и перспективных катализаторов для окисления монооксида углерода, не содержащих в своем составе драгоценных металлов, являются катализаторы на основе оксидов меди CuO и хрома Cr_2O_3 [6, 7]. Современные исследования соединений состава Cu-Cr-O выявили каталитическую активность следующих соединений – шпинелей CuCr₂O₄ и Cu-CrO₂, которые являются продуктом химических реакций: CuO + Cr₂O₃ = CuCr₂O₄ и Cu₂O + Cr₂O₃ = CuCrO₂. Наличие данных шпинелей в составе катализатора влияет на его теплостойкость и каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода [8].

Владислав Александрович Новиков, аспирант. Александр Вячеславович Комзолов, студент. Александр Александрович Жадяев, студент.

Бурно развивающимся способом синтеза наноматериалов является «горение растворов», или растворный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), который основан на самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия растворенных компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель [9, 10].

Этот метод позволяет получить недорогие оксидные катализаторы в виде наноразмерных порошков (размер частиц менее 100 нм), которые обладают очень высокой каталитической активностью при температуре окружающей среды. Получение соединений состава Cu-Cr-O данным методом является перспективным направлением синтеза шпинелей CuCr₂O₄ и CuCrO₂, так как в этом случае не требуется дополнительного температурного отжига. Здесь исходными реагентами выступают нитраты металлов в качестве окислителей и мочевина в качестве горючего.

Целью данной работы было исследование возможности синтеза методом растворного CBC катализаторов на основе соединений Cu-Cr-O, в том числе содержащих в своем составе шпинели $CuCr_2O_4$ и CuCrO₂.

Синтез методом CBC наноматериалов на основе Cu-Cr-O соединений, в том числе CuCrO₂, с использованием растворов нитратов меди и хрома и восстановителя описан в работах [11–13]. В качестве горючего использовались глицин [11] или лимонная кислота [12, 13], источниками Си и Сг в синтезируемых соединениях выступали нитраты этих металлов. Синтез проводился в несколько этапов: подготовка раствора, медленное выпаривание воды (без кипения раствора), высушивание геля (в течение 24 ч), прокалка синтезированного образца при высокой температуре длительное время (6 ч). Используемая в данной работе методика отличается значительно меньшей длительностью, так как реакционный раствор сжигается сразу (без медленного выпаривания) и конечный продукт не требует дополнительного отжига. Кроме этого, в работах [11–13] исследовано только стехиометрическое соотношение компонентов и не исследованы каталитические свойства получаемых соединений в реакции каталитического окисления СО. В свою очередь, представляет интерес исследование влияния различного соотношения Cu/Cr с отклонением от стехиометрического на каталитические (окисление СО) и физико-химические свойства получаемых порошков.

Материалы и методы

Уравнения химического взаимодействия при стехиометрическом соотношении нитрата меди – $Cu(NO_3)_2$, нитрата хрома – $Cr(NO_3)_3$ и мочевины (горючего) – $CO(NH_2)_2$ для получения целевых сложных оксидов $CuCr_2O_4$ и $CuCrO_2$ имеют вид [14]:

$$3Cu(NO_3)_2 + 6Cr(NO_3)_3 + 20CO(NH_2)_2 = 3(CuO + Cr_2O_3) + 32N_2 + 20CO_2 + 40H_2O + Q;$$
(1)

$$CuO + Cr_2O_3 = CuCr_2O_4;$$
⁽²⁾

$$CuCr_2O_4 + CuO = 2CuCrO_2 + 0.5O_2.$$
 (3)

Как видно из уравнений (1–3), для получения шпинелей необходимо прохождение реакции $CuO+Cr_2O_3 = CuCr_xO_y$. В качестве прекурсора оксида меди CuO был выбран нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (содержание основного компонента – не менее 98 %). В качестве прекурсора оксида хрома Cr_2O_3 был выбран нитрат хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (содержание основного компонента – не менее 98 %). В качестве горючего (восстановителя) был выбрана мочевина – $CO(NH_2)_2$ (содержание основного компонента – не менее 98 %) из-за высокой химической активности данного соединения по сравнению с другими восстановителями, используемыми в реакциях растворного СВС.

В настоящей работе варьировалось соотношение Cu/Cr для изучения возможности получения в продуктах растворного CBC шпинелей состава CuCr_xO_v путем изменения содержания нитратов меди и хрома в исходном растворе, поэтому соотношение исходных реагентов для растворного CBC шпинелей состава CuCr_xO_v имеет более общий вид:

$$xCu(NO_3)_2 + yCr(NO_3)_3 + zCO(NH_2)_2.$$
 (4)

В соответствии с этим соотношением были рассчитаны требуемые массы реагирующих веществ – нитратов металлов (окислителей) и горючего (восстановителя). Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

No	Массы исходных компонентов, г			Соотношение, % масс., нитрат-
oбpasua	$C_{\rm H}(\rm NO)$, 3H O	$C_r(NO)$, OHO	CO(NH ₂) ₂	ов Cu/Cr в исходной смеси от-
образца	$Cu(100_3)_2 \ 511_2 O$	$CI(INO_3)_3$ $3II_2O$		носительно стехиометрии
1	2,42	0	1,2	100 Cu/0 Cr
2	2,42	1,6	1,92	83,3 Cu/16,7 Cr
3	2,42	3,2	2,64	71,4 Cu/28,6 Cr
4	2,42	4,8	3,36	62,5 Cu/37,5 Cr
5	2,42	6,4	3,48	55,6 Cu/44,4 Cr
6	2,42	8	4,8	50 Cu/50 Cr (стехиометрия)
7	1,93	8	4,56	55,6 Cr/44,4 Cu
8	1,45	8	4,32	62,5 Cr/37,5 Cu
9	0,97	8	4,08	71,4 Cr/28,6 Cu
10	0,48	8	3,84	83,3 Cr/16,7 Cu
11	0	8	3,6	100 Cr/0 Cu

Массы исходных компонентов в различных образцах

В соответствии с расчетами $x = 0 \% \div 100 \%$, $y = 0 \% \div 100 \%$; образец 6, где x = y = 50 %, соответствует стехиометрическому соотношению компонентов, отвечающему уравнению (1). В образцах 1–5 содержится избыток нитрата меди относительно стехиометрии, а в образцах 7–11 – избыток нитрата хрома.

Процедура взвешивания исходных компонентов производилась на аналитических весах. После взвешивания подготавливались растворы реагирующих компонентов в дистиллированной воде (объем воды для всех опытов составлял 50 мл). Подготовленные растворы сливались в отдельную колбу и перемешивались в течение 10 мин. После этого раствор выливался из колбы в металлическую чашу, установленную в вытяжном шкафу на электрической плите. Чаша накрывалась металлической мелкоячеистой сеткой для предотвращения выбросов порошка во время синтеза, и начинался нагрев реакционного раствора до состояния кипения. В процессе кипения раствора и выкипания в нем дистиллированной воды происходило сгущение раствора с образованием гелеобразного продукта. Дальнейший нагрев приводил к сгущению геля и росту его температуры до дальнейшего его самовоспламенения и сгорания с образованием пенообразного порошкового спека.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) с использованием Си-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин. Исследование морфологии поверхности частиц, а также определение гранулометрического состава порошка проводили на сканирующем электронном микроскопе JeolJSM 6390A. Размеры частиц определяли с помощью встроенной функции измерительной шкалы. Каталитическая активность получаемых соединений в реакции окисления монооксида углерода оценивалась по степени превращения (степени конверсии) монооксида углерода СО в диоксид углерода СО₂ в эталонной газовой смеси (99 % воздух + 1 % CO). Для оценки активности синтезированный порошок объемом 10 мл помешался в кварцевую трубку (между двумя слоями огнеупорной ваты), которая устанавливалась в трубчатую печь. Печь с исследуемым порошком нагревалась до требуемой температуры (в проведенных опытах – от 150 до 450 °C с шагом в 100 °C). Температура контролировалась термопарой и соответствовала температуре нагрева порошка. Через нагретый порошок продувалась эталонная газовая смесь со скоростью 2400 ч⁻¹. После прохождения газовой смеси через слой нагретого порошка проводились заборы проб на измерение содержания монооксида углерода. Степень конверсии К_{со} рассчитывалась по следующей формуле:

$$K_{CO} = \frac{C_{\mu a q} - C_{\kappa o h e q}}{C_{\mu a q}} \times 100 \%,$$
⁽⁵⁾

где $C_{hav} = 10000 \ ppm$ — начальная концентрация монооксида углерода (для газовой смеси воздух 99 % + CO 1 %), $C_{конеч}$ — концентрация монооксида углерода в *ppm* после прохождения через нагретый слой синтезированного методом растворного CBC порошка.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных методом растворного CBC из системы $xCu(NO_3)_2 + yCr(NO_3)_3 + CO(NH_2)_2$, разного состава, в соответствии с табл. 1. *Таблица 2*

№ образца	Фазовый состав продуктов
1	CuO
2	CuO, Cr ₂ O ₃ , CuCrO ₂ , CuCr ₂ O ₄ , Cu
3	CuO, Cr ₂ O ₃ , CuCrO ₂ , CuCr ₂ O ₄
4	CuO, Cr ₂ O ₃ , CuCrO ₂ , CuCr ₂ O ₄
5	CuO, Cr_2O_3 , $CuCr_2O_4$
6	CuO, Cr_2O_3 , $CuCr_2O_4$
7	CuO, Cr_2O_3 , CuCrO ₂
8	CuO, Cr_2O_3
9	Cr ₂ O ₃ , CuO
10	Cr_2O_3 , CuO
11	Cr_2O_3

Результаты рентгенофазового анализа

Как видно из таблицы, постепенное увеличение содержания нитрата хрома Cr(NO₃)₃ в исходной смеси приводит к появлению в продуктах синтеза сложных оксидов меди и хрома (шпинелей) состава CuCr₂O₄ и CuCrO₂. Наибольшее содержание CuCrO₂ в продуктах синтеза обнаружено в образцах 2–4, а CuCr₂O₄ – в образцах 5–6. Уменьшение содержания нитрата меди Cu(NO₃)₂ в исходной смеси компонентов приводит к исчезновению в продуктах реакции сложных оксидов – образцы 8–11. Для систем с избытком нитрата меди характерен взрывной характер протекания реакции, который свидетельствует о высоких температурах горения. Для систем с избытком нитрата хрома характерен спокойный режим горения, который свидетельствует о более низких температурах протекания реакции горения.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что, с одной стороны, vвеличение содержания $Cr(NO_3)_3$ нитрата хрома системе в $xCu(NO_3)_2 + yCr(NO_3)_3 + CO(NH_2)_2$ вызывает уменьшение температуры горения раствора, что, в свою очередь, приводит к более безопасному режиму горения (отсутствию возможности взрывного характера горения); с другой стороны, уменьшение массового содержания нитрата меди Cu(NO₃)₂ в исходной смеси приводит к уменьшению возможности синтеза соединений $CuCr_2O_4$ и $CuCrO_2$. Из этого следует, что для синтеза соединения CuCrO₂ методом растворного CBC оптимальными являются соотношения компонентов, соответствующие образцам 2, 3, 4, 7, а для синтеза CuCr₂O₄ – рецептуры, соответствующие образцам 5, 6 (см. табл. 1).

В табл. 3 представлены результаты микроскопического исследования морфологии и гранулометрического состава частиц продуктов растворного СВС из системы xCu(NO₃)₂ + yCr(NO₃)₃ + CO(NH₂)₂ разного состава в соответствии с табл. 1.

Таблица 3

№ образца	Размеры частиц	Морфология поверхности		
1	160÷350 нм	Сферические частицы с четко выраженной границей		
2	140÷230 нм	Сферические частицы с четко выраженной границей		
3	280÷310 нм	Округлые частицы неправильной формы с рыхлой составляющей между частицами		
4	240÷270 нм	Конгломераты частиц неправильной формы с рыхлой составляющей между частицами		
5	250÷370 нм	Конгломераты частиц неправильной формы с рыхлой составляющей между частицами		
6	380÷430 нм	Рыхлая составляющая с небольшим количеством агломе- рированных частиц неправильной формы		
7	400÷600 нм	Рыхлая составляющая с небольшим количеством агломе- рированных частиц неправильной формы		
8	400÷600 нм	Высокопористая рыхлая составляющая		
9	500÷680 нм	Высокопористая рыхлая составляющая		
10	700÷860 нм	Перьевидная рыхлая составляющая		
11	0,6÷1,2 мкм	Перьевидная рыхлая составляющая		

Результаты микроскопического исследования

Как видно из табл. 3, продукты синтеза для системы с отсутствием $Cr(NO_3)_3$ в исходной смеси представляют собой наноразмерные частицы сферической формы – частицы оксида меди CuO (образец 1). Увеличение содержания $Cr(NO_3)_3$ при неизменном количестве $Cu(NO_3)_2$ приводит к появлению рыхлой

составляющей, состоящей из частиц Cr-содержащих соединений, которая выступает в качестве разделителя для частиц CuO – образцы 2–6. Для образцов с недостатком Cu(NO₃)₂ частицы синтезированного порошка представляют собой наноразмерные частицы, собранные в микроразмерные агломераты, которые при небольших увеличениях имеют вид высокопористых перьевидных частиц.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что для синтеза наноразмерных порошков на основе $Cu_x Cr_v O_z$ методом растворного CBC следует выбирать составы с избытком $Cu(NO_3)_2$ в исходной смеси относительно стехиометрии. Увеличение содержания $Cr(NO_3)_3$ приводит к «растворению» частиц оксида меди CuO в «среде» оксида хрома Cr_2O_3 . Из полученных на сканирующем электронном микроскопе данных можно сделать предположение, что образование шпинелей $CuCr_2O_4$ и $CuCrO_2$ происходит на границе частиц CuO и Cr_2O_3 . Также в системах с недостатком $Cr(NO_3)_3$ количество образованных наноразмерных частиц выше, чем в системах с избытком $Cr(NO_3)_3$.



Рис. 1. Зависимость степени превращения монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева для катализаторов CBC-Р системы xCu(NO₃)₂+yCr(NO₃)₃+CO(NH₂)₂

Для оценки каталитических свойств порошков были проведены эксперименты по исследованию зависимости степени конверсии монооксида углерода CO от свойств синтезированных порошков и температуры нагрева. На рис. 1 представлена зависимость конверсии (степени превращения) монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева для различных катализаторов, которые представляют собой продукты горения смесей с соответствующим номером. Как видно из рисунка, для образцов с содержанием Cu(NO₃)₂ в исходной шихте выше 16,7 % (образцы 1–9, см. табл. 1) степень превращения CO в CO₂ составляет выше 50 %, а для образцов 1–3 (состоят из наноразмерных частиц Cu-Cr содержащих соединений) при той же температуре – свыше 80 %. В свою очередь, образцы 1 и 2 обладают степенью конверсии $K_{CO} \approx 80$ % при температуре 350 °C, что является хорошим показателем.

На рис. 2 представлена зависимость конверсии монооксида углерода от содержания нитрата меди в исходной смеси компонентов системы $xCu(NO_3)_2 + yCr(NO_3)_3 + CO(NH_2)_2$. Как видно из рисунка, наибольшим каталитическим эффектом обладают порошки с содержанием нитрата меди в исходной смеси 71,4–100 %.



Рис. 2. Зависимость степени превращения монооксида углерода в диоксид углерода от содержания нитрата меди в исходной смеси для катализаторов CBC-P системы xCu(NO₃)₂ + yCr(NO₃)₃ + CO(NH₂)₂

Следует особо отметить, что для всех рассмотренных образцов наблюдается способность к низкотемпературному (температура 150 °C) окислению монооксида углерода. Из полученных результатов можно сделать вывод, что порошки, полученные методом растворного CBC, обладают достаточной площадью удельной поверхности и достаточным количеством активных каталитических центров, необходимых для использования их в качестве катализаторов в реакции каталитического окисления CO.

Заключение

Были проведены исследования по изучению возможности синтеза методом растворного СВС каталитически активных порошков на основе соединений Си-Cr-O, в том числе содержащих в своем составе шпинели $CuCr_{2}O_{4}$ и $CuCrO_{2}$. В качестве прекурсоров использовались следующие соединения: нитрат меди $Cu(NO_3)_2$, нитрат хрома $Cr(NO_3)_3$, мочевина $CO(NH_2)_2$. В проведенных экспериментах варьировалось содержание нитратов в исходной смеси для выявления их влияния на физико-химические и каталитические свойства получаемых порошков. Как видно из полученных результатов, синтез соединений CuCr₂O₄ и CuCrO₂, в том числе наноразмерных частиц CuCr₂O₄ и CuCrO₂, возможен для систем с избытком нитрата меди в смеси исходных компонентов относительно стехиометрического соотношения. Увеличение содержания нитрата хрома Cr(NO₃)₃ приводит к укрупнению частиц продуктов синтеза и исчезновению сложных оксидов CuCr₂O₄ и CuCrO₂ в синтезированных порошках. Оптимальным составом является стехиометрическое соотношение нитратов $Cu(NO_3)_2$ и Cr(NO₃)₃ или небольшое отклонение от стехиометрии в сторону увеличения содержания нитрата меди Cu(NO₃)₂.

Синтезированные порошки обладают высокой каталитической активностью (степенью конверсии $K_{CO} \approx 80$ % при температуре 350 °C), что обусловлено наличием активных каталитических центров и высокой площадью удельной поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? / *M. Shelef, and R.W. McCabe* // Catal. Today. $-2000. N \ge 62. p. 35.$
- Lenaers G. On-board real life emission measurements on a 3-way catalyst gasoline car in motorway-, rural- and city traffic and two Euro-1 diesel city buses // Sci. Total Environ. – 1996. – № 139. – p. 189-190.
- 3. Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles / D.L. Trimm, and Z.I. Önsan // Catal. Rev. Sci. Eng. 2001. № 43. p. 31-84.
- Study on the CO Oxidation over Ceria-Based / Marco Piumetti, Tahrizi Andana, Samir Bensaid, Nunzio Russo, Debora Fino, Raffaele Pirone // Nanocatalysts, Nanoscale Research Letters. – 2016. – № 11. – p. 165.
- Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method / Avgouropoulos G., Ioannides T. // Applied Catalysis A: General. – 2003. – № 244. – p. 155-167.
- Deactivation of Cu Cr/γ-alumina Catalysts for Combustion of Exhaust Gases / Krasimir Ivanov, Dimitar Dimitrov, Boyan Boyanov // International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. – 2011. – № 1. – p. 270-276.
- 7. Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu–Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis / *G. Xanthopoulou, G. Vekinis* // Applied Catalysis B: Environmental. 1998. № 19. p. 37-44.
- Interaction of Hydrogen with Copper-Containing Oxide Catalysts: V. Structural Transformations in Copper Chromite During Reduction-Reoxidation / L.M. Plyasova, I.Y. Molina, T.A. Kriger, L.P. Davydova, V.V. Malakhov, L.S. Dovlitova, T.M. Yur'eva // Kinet. Catal. – 2001. – № 42. – p. 126–131.
- Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂-Based Powders / Mokkelbost T., Kaus I., Grande T., Einarsrud M. // Chem. Mater. – 2004. – № 16. – p. 5489-5494.

- 10. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties / *Deshpande K., Mukasyan A., Varma A.* // Chem. Mater. 2004. № 16. p. 4896-4904.
- Antibacterial property of CuCrO₂ nanopowders prepared by a self-combustion glycine nitrate process / Yung-Tang Nien, Mon-Ru Hu, Te-Wei Chiu, Jaw-Shiow Chu // Materials Chemistry and Physics. 2016. № 179. p. 182-188.
- 12. Fabrication and electrochemical properties of CuCrO₂ anode obtained by a sol-gel method / *Pengfei* Wang, Peng Li, Ting-Feng Yi, Xiaoting Lin, Yan-Rong Zhu, Lianyi Shao, Miao Shui, Nengbing Long, Jie Shu // Ceramics International. 2015. № 41. p. 6668-6675.
- 13. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants / *Wei Li*, *Hua Cheng* // Solid State Sciences. 2007. № 9. p. 750-755.
- 14. Preparation of p-type conductive transparent CuCrO₂:Mg thin films bychemical solution deposition with two-step annealing / *T.W. Chiu, S.W. Tsai, Y.P. Wang, K.H. Hsu* // Ceram. Int. 2012. № 38. p. 673-676.

Статья поступила в редакцию 10 февраля 2017 г.

INVESTIGATION OF SOLUTION SHS OF COMPLEX COPPER AND CHROMIUM OXIDES NANOPOWDERS AND THEIR APPLICA-TION IN CATALYTIC OXIDATION OF CO

V.A. Novikov, A.V. Komzolov, A.A. Zhadyaev

Samara State Technical University

244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The problems of environmental protection from the harmful effects of carbon monoxide, due to the use of expensive catalysts were considered. The prospects for cheaper modern catalysts were shown. The regularities of obtaining nanopowders on the basis of oxides of copper and chromium by solution self-propagating high-temperature synthesis (SHS) were considered. The influence of the ratio of Cu/Cr in the mixture of initial components on the phase composition, the morphology of the synthesized powders and their catalytic properties in the oxidation of carbon monoxide was investigated. The prospects of using the solution SHS as a method for producing catalysts for the catalytic oxidation of carbon monoxide were shown.

Keywords: nanopowder, copper-chromium spinel, catalysts, oxidation, carbon monoxide, solution self-propagating high-temperature synthesis.

Vladislav A. Novikov, Postgraduate Student. Alexander V. Komzolov, Student. Alexander A. Zhadyaev, Student.