

№ 1157

МИСиС

Ультрадисперсные среды

Получение нанопорошков
методом химического диспергирования
и их свойства

Учебное пособие

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1157

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра высокотемпературных процессов,
материалов и алмазов

Ультрадисперсные среды

**Получение нанопорошков
методом химического диспергирования
и их свойства**

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению Физическое материаловедение и специальностям: Металловедение и термическая обработка металлов, Наноматериалы, Стандартизация и сертификация

УДК 621.921
У51

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *В.С.Панов*

Авторы: Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Сидорова, Ю.В. Конюхов, Е.Н. Хрустов

Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков
У51 методом химического диспергирования и их свойства: Учеб.
пособие/ Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури,
и др. – М.: МИСиС, 2007. – 135 с.

Рассмотрены современные представления о роли и перспективах развития химических методов получения ультрадисперсных (нано) материалов, обобщены экспериментальные результаты по возможностям синтеза различного класса веществ, регулированию свойств и особенностям получаемого продукта.

Пособие написано в соответствии с учебным планом по курсу «Ультрадисперсные среды» и предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 150701 «Физико-химия процессов и материалов», 210602 «Наноматериалы», 200503 «Стандартизация и сертификация», 150105 «Металловедение и термическая обработка металлов», 150108 «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия», направлению «Физика», а также для студентов других специальностей, преподавателей, аспирантов и слушателей курсов повышения квалификации.

© Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС), 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Особенности химических методов получения нанодисперсных систем.....	9
2. Свойства наноразмерных порошков металлов, полученных химическим диспергированием	20
3. Влияние условий металлизации на фазовый состав, структуру и дисперсность наноразмерного железа.....	27
4. Влияние условий получения нанодисперсного кобальта на распределение частиц по размерам.....	34
5. Влияние условий восстановления на структуру нанопорошков никеля и меди.....	40
6. Получение нанодисперсного серебра.....	42
7. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья	44
8. Сплавообразование при металлизации нанодисперсных железокобальтовых порошков	51
9. Свойства ультрадисперсных Fe – W композиций, полученных методом химического диспергирования	58
10. Рентгеновские исследования наноконпозиций на основе железа и молибдена.....	67
11. Сплавообразование в наноразмерных порошках системы железо – никель	79
12. Фазовый состав, кристаллическая структура и морфология нанопорошков системы Fe – Cu	92
13. Окисление на воздухе Fe – Mo наноконпозиций	100
14. Влияние условий получения на свойства ультрадисперсных порошков системы Ni – Mo	109
15. Получение наноструктурных композиций Ni – SiO ₂	112
16. Получение порошковых металлоксидных композиций Состава Mo – Al ₂ O ₃ и W – Al ₂ O ₃ методом химического диспергирования.....	115
17. Свойства наноразмерных Mo – Al ₂ O ₃ керметов, полученных химическим методом.....	120
18. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию кислородсодержащих порошков на основе железа	124
19. Условия получения нанодисперсного хлороксида меди	128
20. Получение и свойства наноразмерных кислородсодержащих соединений алюминия	130
21. Получение нанодисперсного диоксида титана	132

Введение

В последние годы отмечается быстрый рост научного, промышленного и коммерческого интереса к *нанотехнологиям*, связанным с новым классом материалов, которые называют *нанокристаллическими* или *ультрадисперсными*, иногда *наноструктурными* или в общем случае *наноматериалами* (НМ). Появление этого класса материалов отражает стремление к миниатюризации в практике построения различных объектов.

Когда было установлено, что вещество состоит из дискретных единиц, называемых *атомами*, ожидалось, что это открытие позволит осуществить построение и конструирование структуры новых веществ атом за атомом. Например, если на один бит информации требуется 100 атомов, то тогда все книги, которые когда-либо были написаны, могут уместиться в кубе с длиной ребра около 0,5 мм. Хранение информации в малых объемах, увеличение скорости передачи информации – это только одна из причин возрастающего интереса к материалам и устройствам, которые имеют наноразмеры. Другая причина в том, что наноматериалы обнаруживают новые и часто уникальные или более высокие свойства по сравнению с традиционными материалами. Это, в свою очередь открывает их новые технологические применения.

Актуальность проблемы производства нано- или ультрадисперсных (УД) материалов¹ определяется особенностью их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с качественно и количественно новыми свойствами для использования в практике. Это связано с тем, что в материалах таких малых размеров все в большей степени проявляются квантово-механические свойства, а это существенным образом изменяет механические, оптические, магнитные и электрические свойства вещества.

В наноматериалах изменяются по сравнению с обычными материалами такие фундаментальные характеристики, как удельная теплоемкость, модуль упругости, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др. Следовательно, можно говорить о наноструктурном

¹ Ранее такие материалы называли ультрадисперсными, в настоящее время в литературе подобные материалы фигурируют в основном как наноматериалы, хотя иногда их также называют ультрадисперсными. Поэтому в учебном пособии авторы считают целесообразным использовать оба эти термина как равнозначные.

состоянии твердых тел принципиально отличном от обычного кристаллического или аморфного.

Чисто терминологически обычно под термином *нанокристаллические* или *ультрадисперсные* материалы подразумевают такой материал, в котором размер морфологических элементов (частиц, зерен, кристаллитов) < 100 нм.

В последнее время используется термин *наноструктурные материалы*. В основном этот термин относят к получаемым тем или иным способом объемным материалам, в которых вся структура или отдельные ее элементы имеют наноразмеры.

Однако в различных областях науки и производства пользуются своим делением материалов по размерам. Например, в порошковой металлургии принята классификация, в которой порошки размером $0,5 \dots 1,0$ мкм называются субмикронными; $0,2 \dots 0,5$ мкм – ультрамикронными; $< 0,2$ мкм – наноразмерными.

Анализ теоретических и экспериментальных исследований в области наноразмерных материалов, выполненных к концу 70-х годов, позволил дать определение этого понятия на основе физической природы этого состояния. В этом случае к наноматериалам относят среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одной или несколькими фундаментальными физическими величинами этого вещества (магнитными характеристиками, изменением параметров кристаллической решетки, и др.).

Общепринято, что под наноматериалами подразумеваются намеренно сконструированные или природные материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров. Например, углеродные или полимерные волокна, которые имеют микронную длину, а в двух других измерениях – только нанометры; или тонкие пленки, которые имеют макроскопические размеры в двух измерениях, но толщину – только нанометры. Или единственная фаза металлов или керамики, состоящая из наноразмерных зерен. К данной категории относятся также так называемые «нано-нано» композиты, которые содержат более чем одну фазу, но в которой все фазы < 100 нм.

По мере того как размер зерен или частиц становится, все меньше и меньше все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных ато-

мов в наноматериалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний, и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» приобретает, в какой то мере, условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы. Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств наносистем по сравнению с массивными материалами.

Поэтому поведение наноматериалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен. Например, нанокерамика может в ряде случаев деформироваться пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам.

Эта «сверхпластичная» деформация находится в сильном противоречии с хрупким поведением, ассоциирующимся с обычной керамикой. Вследствие большого количества границ и в результате этого большого количества коротких диффузионных расстояний, нанометаллы и керамики используют как твердофазный связующий агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью (поскольку теплопроводность прямо пропорциональна длине свободного пробега фононов и определяется фонон-фононным рассеянием и имеет порядок нескольких нанометров, а поскольку расстояние между границами частиц близко к нанометрам, то границы зерен могут вносить значительный вклад в процесс рассеяния). Это открывает возможность использования их как теплозащитных покрытий.

В металлургии хорошо известно, что повышение качества (чистота, размер) зерна в металлах и сплавах приводит к существенному улучшению их свойств, в том числе прочности металла. Так, уменьшение размера зерна от 10 мк до 10 нм дает повышение прочности примерно в 30 раз. Добавление нанопорошков к обычным при пресовании приводит к уменьшению температуры прессования, повышению прочности изделий. При диффузионной сварке использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошков соответствующего состава позволяет сваривать разнородные материалы, в том числе некоторые трудносвариваемые сплавы, металл с керамикой, а также снижать температуру диффузионной сварки.

Научные исследования по проблеме дисперсных систем проводились уже более 100 лет. В 1861 г. химик Т. Грэхем использовал тер-

мин коллоид для описания растворов, содержащих частицы диаметром от 1 до 100 нм в суспензии. В начале этого века такие знаменитости, как Д.У. Рэлей, Д.К. Максвелл, А.Эйнштейн изучали коллоиды. В это же время стали использоваться электрическая дуга, плазма и пламенные печи для производства субмикронных частиц.

Использование коллоидов можно считать одним из применений наноматериалов. Аналогичным образом достаточно давно применяются такие вещества, содержащие ультрадисперсные частицы, как аэрозоли, красящие пигменты, окрашивающие стекло коллоидные частицы металлов.

Понятием *нанотехнологии*¹ обозначают технологические процессы или набор методик для создания и использования материалов, приборов, устройств конструкций наноразмерных или состоящих из наноразмерных элементов, а также процессы получения наноматериалов. Таким образом, нанотехнология подразумевает создание наноструктур с использованием атомно-молекулярных элементов и создание из них более крупных структур.

Научно-техническое направление по получению и изучению свойств наноматериалов (в то время – УД материалов) сложилось в СССР в 50-е годы XX века. На предприятиях атомной промышленности СССР были получены порошки с размером частиц около 100 нм, которые успешно применялись при изготовлении высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов. В 60-е годы в ИХФ АН СССР был разработан левитационный метод получения УД порошков. В 70-е годы с помощью использования электрического взрыва проводников и плазмохимического синтеза ассортимент УД порошков был существенно расширен. В МИСиС и ряде других вузов и научно-исследовательских институтов в 70-е годы были разработаны химические методы синтеза нанопорошков металлов и композиций на их основе.

В 80-е годы в Германии были получены консолидированные нанокристаллические материалы.

В последнее десятилетие в промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление – наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии и наноустройства, которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире.

¹ Термин *нанотехнология* был впервые введен японским ученым Танигучи в 1974 г. В 1981 г. К.Е. Дрекслер (ученик Р. Фейнмана) опубликовал работу по молекулярной инженерии, а в 1986 г. – работу «Приход эры нанотехнологии».

В 1980 г. были проведены исследования кластеров, содержащих < 100 атомов. В 1985 г. было установлено, что кластеры C_{60} проявляют необычайную стабильность, а в 1991 г. были впервые синтезированы углеродно-графитовые трубчатые нити.

Наноматериалы представляют интерес как системы для фундаментальных научных исследований. Например, изучая изменение свойств наночастиц с изменением размера можно установить критический размер, при котором частицы начинают вести себя как массивный материал.

Таким образом, наноматериалы в виде тончайшего порошка или в виде наноструктур в объемных материалах из экзотических материалов, известных только в исследовательских лабораториях каких-то 15...25 лет назад, в последние годы все больше привлекают внимание промышленности и вызывают коммерческий интерес.

Во многих промышленно развитых странах уже действуют национальные, а также транснациональные фирмы, занимающиеся производством наноматериалов, а также крупномасштабными исследованиями в этой области.

Данное пособие имеет не совсем обычное построение.

За основу взяты результаты новейших исследований по получению нанопорошков методом химического диспергирования, а также изучению ряда физико-химических характеристик синтезированных материалов. При этом выбор материалов для исследования определялся как задачами металлургического института, так и возможностями метода химического диспергирования.

1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Принципиальные характеристики материала и его надежность зависят от его физических и химических свойств. К таким химическим свойствам, прежде всего, относятся: химический состав частиц и изменения в химическом составе, в ряде случаев возникающие в ходе формирования конечного продукта. Изменения химического состава наносистем имеют место в случае их синтеза химическими методами в жидких фазах.

Относительная свобода перемещения атомов в жидком веществе по сравнению с твердой фазой позволяет эффективно контролировать дисперсность, размер и форму частиц. Следует отметить, что получение мелких частиц в жидкой, а не в газовой фазе, имеет определенные преимущества, поскольку плотность газов в 1000 раз меньше плотности жидкостей. Следовательно, газ требует в 1000 раз большее пространство по сравнению с жидкостью для осуществления того же процесса.

В настоящее время известны десятки вариантов химических методов получения и диспергирования, в результате которых синтезируют порошки с наноразмерными частицами. К наиболее распространенным из них относятся: реакции химического осаждения металлов, методы совместного и комбинированного осаждения, гидролиз неорганических солей и алкоголятов, распылительная сушка, метод окисления в жидкой фазе, гидротермическое окисление, искровой разряд, методы электроосаждения, лазерный синтез.

Эти методы можно разделить на группы: в первую группу входят методы получения наночастиц в ходе химической реакции, во вторую группу можно отнести различные варианты методов электроосаждения. Третья группа включает методы, сочетающие как химические, так и физические превращения.

Использование химических методов позволяет получать широкую гамму продуктов, таких как: металлы, оксиды, сульфиды, соли неорганических и органических кислот, биологически активные препараты, металлоорганические соединения, фармацевтические и диагностические препараты, люминесцентные материалы, органические вещества, пигменты, керамики, углеродные нанотрубки, наноразмерные катализаторы и волокна.

Свойства наноматериалов определяются способом и условиями их получения. В пределах одного способа можно получать порошки с различными характеристиками дисперсности и различной формы, что существенно расширяет возможности их использования.

Наиболее управляемым с этой точки зрения считается физический метод получения наноматериалов испарением в газе. Достоинство его заключается в возможности получения порошков многих металлов, большинства сплавов и соединений. Однако этот метод требует наличия достаточно сложного оборудования, трудоемок, и в качестве исходного материала использует уже готовые более крупные порошки нужного состава, либо механическую смесь компонентов. При этом трудно контролировать химический состав конечного продукта.

Одним из химических методов, позволяющим регулировать свойства порошкового продукта, является метод химического осаждения, этот метод также известен как золь-гель метод. До недавнего времени этим методом получали в основном оксидную нанокерамику. Добавление к методу восстановительной стадии существенно расширяет границы метода, так как позволяет получать как оксидные материалы, так и металлические нанопорошки простого и сложного составов, а также металлооксидные композиции и сплавы.

Хотя этот метод многостадийен и характеристики конечного продукта зависят от условий проведения каждой стадии, эти недостатки во многих случаях оборачиваются достоинствами, поскольку, изменяя условия проведения различных стадий процесса, можно регулировать свойства конечного продукта. Процесс отличается гибкостью и технологической простотой, протекает при комнатной температуре. Ультрадисперсные порошки можно получать с разнообразной формой и размером частиц, различного химического состава и широкой гаммой компонентов на одной и той же установке при небольших изменениях в технологии.

Получение продуктов с заданными свойствами относится к наиболее сложным задачам, с которыми приходится сталкиваться при получении материалов, и решение которых возможно только с помощью детального анализа процесса формирования порошков на отдельных стадиях процесса, а также моделирования основных этапов производства. На каждой стадии процесса получения наноматериалов необходимо учитывать влияние природы исходных материалов, pH осаждения, влияние способа и скорости подачи реагентов. Под-

бирая оптимальные условия для каждой стадии процесса можно, например, увеличить дисперсность получаемого порошка железа по сравнению с ранее известными аналогами в 10 раз.

Методом соосаждения можно осуществлять синтез двухкомпонентных наноматериалов с достаточно высокой степенью совпадения фактического состава с заданным.

На стадии восстановления необходимо учитывать влияние температуры, времени процесса, вида и состава восстановителя на закономерности формирования и физико-химические свойства металлов, образующихся из нанодисперсных оксидов. Путем термообработки в восстановительной атмосфере исходных гидроксидов и гидроксидных систем можно получать более дисперсный (на 10...20 %), по сравнению с восстановленным из оксида, металл.

Для потребителей наиболее важными свойствами нанопорошков (НП) являются химическая чистота, фазовый состав, дисперсность, распределение частиц по размерам, плотность и стабильность во времени. Поэтому важным является управление именно этими характеристиками НП в процессе их получения.

Результаты исследования химического состава металлических НП показали, что чистота конечного продукта определяется в основном, содержанием примесей в исходном материале. Мессбауэровские исследования позволили установить, что порошки содержат 1...3 % масс. кислорода в оксидной фазе, что, по-видимому, является результатом вторичного окисления. Расчетная толщина оксидной пленки составляет от 0,5 до 1 нм.

Важная характеристика НП – размер частиц. Использование различных экспериментальных методов позволяет контролировать три размера НП: 1) размер агрегатов или эффективный диаметр, рассчитанный с учетом пористости (метод БЭТ); 2) внешние размеры частиц порошка (электронная микроскопия); 3) размер областей когерентного рассеяния (рентгеновская дифрактометрия).

На рис. 1.1 представлены результаты расчетов распределения по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) или кристаллитов никеля по рентгеновским данным.

При низких температурах восстановления распределение ОКР довольно широкое, но кристаллиты имеют наименьшие средние размеры. С увеличением температуры восстановления растет средний размер ОКР. Одновременно наблюдается расширение кривой распре-

ления по размерам. При определенных температурах и временах выдержки размеры кристаллитов становятся практически одинаковыми. Аналогичные результаты получены также для НП железа, кобальта, меди, молибдена, вольфрама.

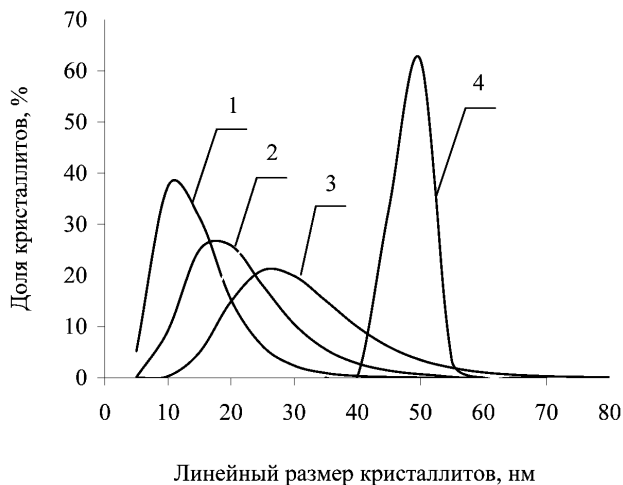


Рис. 1.1. Распределение кристаллитов ультрадисперсного никеля по размерам: 1–4 – соответственно температура восстановления 200; 250; 300; 360 °C

В двухкомпонентных порошках увеличение доли второго компонента приводит к уменьшению размера кристаллитов основной фазы.

Управление такими характеристиками как пикнометрическая и насыпная плотность высокодисперсных порошков сложного состава возможно путем направленного изменения условий формирования оксидных и металлических систем в процессе их получения химическими методами.

Из табл. 1.1 следует, что, меняя температуру восстановления (T_B), можно управлять фазовым составом и структурой НП, получать различные по фазовому составу порошки кобальта, вплоть до однофазного состояния.

Аналогичным образом регулируют фазовый состав нанодисперсных металлов и металлических композиций на основе Fe, Ni, Co, Cu, W и Mo.