

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Нгуен Ван Минь

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОПОРОШКОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДНЫМ  
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИХРЕВОМ  
ПОЛЕ И ТОНКИХ СЛОЯХ

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(металлургия и материаловедение)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.т.н., доцент Конюхов Ю.В.

Москва – 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Методы получения наноразмерных материалов с заданными свойствами.....	11
1.1.1 Методы механического диспергирования .....	11
1.1.2 Методы физического диспергирования.....	12
1.1.3 Методы химического диспергирования .....	13
1.1.4 Получение нанопорошков металлов восстановлением оксидных материалов	15
1.2 Кинетика процессов газофазного восстановления оксидных материалов .....	17
1.2.1 Механизм восстановления оксидов газообразными восстановителями .....	18
1.2.2 Кинетические закономерности процессов восстановления в разных слоях ....	22
1.2.3 Влияние электромагнитного поля на кинетику восстановления .....	26
1.2.4 Эмпирический подход и кинетические модели для газофазного восстановлении оксидных материалов .....	27
1.3 Аппаратурные конструкции для получения нанопорошков металлов газофазным восстановлением.....	31
1.4 Свойства наноматериалов триады железа и их перспективное применение .....	32
1.5 Методы механоактивации и гомогенизации полидисперсных порошковых систем	36
1.6 Теория плотной упаковки частиц в полидисперсных порошковых системах и механизм дисперсного упрочнения материалов при наномодифицировании .....	39
1.7 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования .....	42
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	43
2.1 Методика и аппаратное обеспечение исследования .....	43
2.1.1 Оборудование для обработки и гомогенизации порошковых образцов .....	43
2.1.1.1 Модернизированного аппарат вихревого слоя модели УАП-3 .....	43
2.1.1.2 Турбулентный смеситель «TURBULA C2.0».....	47
2.1.2 Оборудование и методика исследования свойств материалов.....	48
2.1.2.1 Методы определения плотности и текучести образцов .....	48
2.1.2.2 Термогравиметрический анализ .....	48
2.1.2.3 Измерение удельной поверхности образцов .....	49
2.1.2.4 Рентгеновский фазовый анализ и микрозондовый микроскопический рентгено-флюоресцентный анализ.....	49
2.1.2.5 Электронно – микроскопический анализ .....	50

2.1.2.6	Методика формования и спекания исследуемых образцов .....	51
2.1.2.7	Дилатометрический анализ.....	52
2.1.2.8	Определение объемной усадки, механических свойств образцов .....	52
2.1.3	Методы расчета кинетических параметров процессов водородного восстановления образцов .....	53
2.1.4	Расчет технических характеристик установки вертикальной печи для получения нанопорошков металлов Fe, Co, Ni в тонких слоях.....	55
2.1.5	Методика проведения экспериментов по восстановлению наноразмерных оксидов металлов водородом в изотермии .....	57
2.2	Приготовление кислородсодержащих прекурсоров для получения нанопорошков металлов .....	58
2.2.1	Методика получения нанопорошков кислородсодержащих соединений .....	59
2.2.2	Анализ свойств полученных нанопорошков кислородсодержащих соединений.....	60
2.2.2.1	Анализ свойств гидроксидных прекурсоров металлов .....	60
2.2.2.2	Анализ свойств нанопорошков оксидных соединений .....	66
2.2.3	Приготовление исходных шихт при наномодифицировании порошковых материалов на основе W и Fe.....	68
2.3	Вывод по второй главе .....	71
3	УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ЭНЕРГО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ (ЭМО) В ВИХРЕВОМ СЛОЕ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА.....	72
3.1	Кинетические закономерности процессов водородного восстановления в вихревом магнитном поле оксидных соединений металлов.....	72
3.2	Рентгеновский анализ промежуточных и конечных продуктов восстановления ....	76
3.3	Анализ дисперсности и морфологии продуктов восстановления .....	80
3.3.1	Анализ удельной поверхности и среднего размера частиц .....	80
3.3.2	Электронно – микроскопический анализ .....	82
3.4	Вывод по третьей главе .....	87
4	ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ТОНКИХ СЛОЯХ .....	88
4.1	Исследование процессов получения нанопорошка Fe в тонких слоях с помощью установки вертикального типа .....	88
4.2	Исследование процессов получения нанопорошка Fe в тонких слоях на поверхности магнитного барабана.....	93

4.3 Исследование процессов получения нанопорошков Ni и Co в тонких слоях на поверхности магнитного барабана.....	97
4.4 Вывод по четвертой главе .....	102
5 ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ .....	103
5.1 Кинетика водородного восстановления наноразмерных частиц в тонких слоях ..	103
5.2 Модель водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов	107
5.3 Разработка способа непрерывного производства нанопорошков триады железа с высокой производительностью .....	116
5.3.1 Принципиальная схема конструкции с вращающимся магнитным барабаном для получения нанопорошков триады железа.....	117
5.3.2 Расчет возможной производительности получения нанопорошков металлов на разработанной установке.....	119
5.4 Вывод по пятой главе.....	121
6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЭНЕРГО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВИХРЕВОМ СЛОЕ НА ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ W И Fe .....	122
6.1 Влияние ЭМО в вихревом слое и эффекта наномодифицирования на процесс искро-плазменного спекания (ИПС) микронных порошков W и Fe .....	122
6.1.1 Дилатометрическое исследование прессованных образцов W и Fe .....	122
6.1.2 Исследование влияния наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС и свойства полученных образцов .....	126
6.1.2.1 Свойства порошковых образцов после ЭМО в вихревом слое .....	126
6.1.2.2 Влияние эффекта наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС порошков вольфрама.....	130
6.1.2.3 Влияние эффекта наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС порошков железа .....	141
6.2 Исследование эффекта наномодифицирования порошковой стали Ст45 .....	143
6.3 Выводы по шестой главе .....	148
ВЫВОДЫ.....	150
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	165



## ВВЕДЕНИЕ

Развитие различных отраслей техники и промышленности в основном определяют разработка новых материалов, совершенствование старых и внедрение новых и инновационных технологий их получения. В настоящее время самое пристальное внимание уделяется исследованию в области нанотехнологий и наноматериалов (НМ), где работают с объектами, размер которых хотя бы в одном направлении соизмерим с размером некоторых фундаментальных величин, например, длины свободного пробега электронов, размером магнитного домена, длины волны де Бройля заряженных частиц и т.д. [1]. В обычном понимании наноматериалы представляют собой объекты, размер которых хотя бы в одном направлении находится в интервале от 1 до 100 нм [2, 3]. Понятием «нанотехнология» обозначают технологические процессы или набор методик для создания и использования наноразмерных или состоящих из наноразмерных элементов материалов, приборов и устройств, а также процессы получения наноматериалов (квантовые точки, нанопорошки, нановолокна, нанопленки и т.д.) [4, 1].

Научный интерес к наноматериалам связан с их специфическими физико-химическими свойствами, недостижимыми в массивном состоянии. Изменение свойств материалов в наноразмерном состоянии обусловлено уменьшением частиц до нанометровых, что приводит к увеличению доли активных поверхностных атомов, искажению кристаллической структуры, уменьшению содержания внутренних дефектов, реализации квантовых ограничений и т.д. В результате многие наноматериалы имеют особые электрические, магнитные, теплофизические, механические свойства и другие [5, 6].

Сегодня наноразмерные порошки, в частности, нанопорошки (НП) металлов триады железа (Ni, Co, Fe) прочно вошли в практику их использования в многих областях науки, техники и промышленности [7-10]. При этом перспективно использование их в металлургической отрасли, например, в качестве добавок-модификаторов для создания различных материалов с повышенным качеством. Добавки наночастиц в малом количестве могут значительно изменить физико-химические свойства и увеличить прочностные характеристики различных материалов. НП металлов триады железа также нашли применение в качестве катализаторов некоторых металлургических процессов [1, 2, 4, 6, 7].

Основными требованиями к нанопорошкам металлов, наряду с необходимостью высокой производительности процессов их получения, является достаточный уровень чистоты, однородности, стабильности структуры и состава. Этим требованиям больше всего удовлетворяет так называемый химико-металлургический метод, который заключается в химическом осаждении кислородсодержащих соединений металлов с последующими их

термическим разложением и водородным восстановлением. Метод характеризуется простотой, низкими энергозатратами. Полученные этим методом металлы характеризуются узким распределением по размерам наночастиц. Кроме того, метод позволяет использовать в качестве исходного сырья отходы, в том числе, техногенные [11]. Также следует отметить, что восстановление оксидов металлов водородом имеет ряд преимуществ перед восстановлением углем, углеводородами, окисью углерода и т.п. Во-первых, металл получается свободный от углерода и карбидов. Во-вторых, реакция идет при достаточно низкой температуре. Однако, существенной проблемой при восстановлении водородом является низкая скорость процесса восстановления. Таким образом, разработка способов повышения скорости восстановления при гарантии необходимых свойств полученных НП представляет собой весьма актуальную и важную задачу, как с научной, так и с практической точки зрения.

#### Актуальность работы

Длительное время, начиная с 1950-ых годов, ведутся поиски путей интенсификации процессов восстановления оксидов триады железа и других металлов. Технологические решения, такие как уменьшение размера частиц для увеличения удельной межфазной поверхности «оксид – газ-восстановитель», использование катализаторов, предварительная механоактивация исходного сырья и др. не дали заметных результатов. Поэтому поиски способов ускорения процесса восстановления, учитывая, что это процесс гетерогенный, в основном пошли по линии конструирования оптимального реактора, обеспечивающего увеличение межфазной поверхности твердые частицы – газ-восстановитель.

Восстановление оксидных и рудных кусков крупностью более 100 – 200 микрон рассмотрено достаточно подробно во многих работах крупных ученых физико-химиков, специалистов в области теории металлургических процессов. Однако кинетика процессов восстановления наноразмерных частиц и теоретически и экспериментально изучена недостаточно. Для повышения скорости процесса получения наноразмерных материалов, необходима разработка специальных методов исполнения процессов восстановления оксидных материалов. Таким способом может быть осуществление процессов восстановления в тонких слоях и при энерго-механической обработке в вихревом электромагнитном поле.

В настоящее время применительно к получению наноразмерных материалов встают вопросы качества и количества этих материалов. А именно, их размеры, форма частиц, химический состав и способы их производства. Особый интерес представляет разработка эффективных способов получения наноразмерных частиц металлов, применительно к

требованиям по производительности и по свойствам получаемых продуктов, в том числе способов с использованием нестандартных приемов.

Особую важность представляет установление кинетических закономерностей и механизма восстановительных процессов наноразмерных оксидных систем с учетом специфики диффузионных процессов в данных средах, а также изучение влияния магнитного поля и энерго-механической обработки в вихревом слое на условия получения и свойства наночастиц.

#### Цель работы и поставленные задачи

Целью работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа, установление физико-химического механизма и кинетических закономерностей процессов металлизации наноразмерных оксидов, позволяющих прогнозировать процессы получения наноразмерных частиц нужного качества в оптимальных условиях; разработка высокопроизводительного способа непрерывного получения НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe), и поиск возможных областей применения полученных продуктов.

Для достижения целей работы решались следующие задачи:

- разработка условий приготовления кислородсодержащих прекурсоров нужного состава и дисперсности для получения НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe);
- исследование влияния электромагнитного поля и эффекта энерго-механической обработки в вихревом слое на кинетику получения нанопорошков металлов триады железа водородным восстановлением и свойства полученных продуктов;
- изучение механизма и кинетики процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях и построение модели восстановления;
- разработка эффективных, с точки зрения производительности, аппаратурных конструкций для получения НП металлов триады железа;
- исследование влияния эффекта наномодифицирования и энерго-механической обработки (ЭМО) в вихревом слое на процессы спекания и свойства спеченных материалов на основе вольфрама и железа.

#### Научная новизна полученных результатов

1 Определены условия процессов водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в тонких слоях с учетом изменений характера диффузионных процессов при изменении их дисперсности.

2 Разработаны и теоретически обоснованы условия интенсификации восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа путем энерго-механических воздействий, вызванных действием вращающегося магнитного поля, что позволило ускорить процесс восстановления в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями.

3 Экспериментально показано, что переход частиц оксидов металлов в наноразмерное состояние сопровождается изменением механизма и кинетических закономерностей газофазного восстановления в связи с агрегированием наночастиц и присутствием наноразмерных пор в порошковой системе.

4 Предложен механизм восстановления наноразмерных оксидных материалов в тонких слоях и разработана модель кинетики процессов их восстановления, учитывающая образование ламинарного пограничного слоя с равновесным содержанием газовой смеси  $H_2/H_2O$  на поверхности частиц.

5 Установлено не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления нанопорошков  $NiO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  водородом в неподвижном слое при наложении магнитного поля, при этом происходит формирование более мелкодисперсных наночастиц металлов по сравнению со случаем восстановления в слое без наложения поля.

#### Практическая значимость работы

1 Разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения НП металлов на основе  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$  водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана.

2 Модернизирована установка, позволяющая эффективно распределять наночастицы в объеме модифицируемых порошковых смесей и определены условия интенсификации процессов водородного восстановления при энерго-механической обработке в вихревом слое.

3 Установлено, что модифицирование микронного порошка  $W$  нанопорошками  $Fe$  и  $Ni$  в количестве 0,5 масс. % способствует снижению температуры искро-плазменного спекания  $W$  до 1600 и 1400 °С, соответственно, за счет зернограничного проскальзывания микронных частиц, обеспечивает получение спеченных изделий плотностью до 98,3 %. Показано, что энерго-механическая обработка образцов  $W$  с добавкой наночастиц  $Fe$  в вихревом слое за время 5 мин позволяет снизить температуру искро-плазменного спекания на 200 °С по сравнению со случаем без обработки.

4 Выявлено, что микродобавка НП ( $Ni$ ,  $Co$ ) в количестве 0,5 масс. % позволяет увеличить уплотнение порошковой стали Ст45 при её спекании, в результате чего материал

приобретает низкопористую структуру, что сопровождается повышением механических свойств (твердость увеличивается до 21,1 %, и прочность на изгиб до 63,0 %).

#### Личный вклад автора

Автор лично выполнил анализ литературных данных по теме работы, провел экспериментальное исследование, обработку и обобщение полученных результатов, участвовал в написании научных статей, принимал участие в научных конференциях. Автор сформировал основные положения и выводы работы. Обсуждение и интерпретация результатов исследования проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных материалов.

Автор выражает благодарность научному консультанту – профессору Рыжонкову Д.И. за большую помощь и поддержку в процессе проведения научных исследований и анализа полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам ООО Научно Производственной фирмы «Материалы-К» и НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева за помощь и поддержку в проведении апробаций наших результатов диссертационной работы.

#### Основные положения, выносимые на защиту

Результаты исследования воздействия магнитного поля и энерго-механической обработки в вихревом слое ферромагнитных частиц на кинетику процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа.

Физико – химические закономерности процессов водородного восстановления оксидных наночастиц при изменении толщины слоев и различном аппаратурном оформлении восстановительных агрегатов.

Результаты исследования кинетики процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа в тонких слоях.

Результаты применения полученных нанопорошков при практическом использовании.

#### Апробация работы

Результаты диссертационных исследований были апробированы ООО Научно Производственной фирмой «Материалы-К» и НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева. Показано, что разработанные автором нанопорошки на основе металлов триады железа, методики их получения и обработки находят практическое применение и имеет перспективу развития.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

X-ой Всероссийской с международным участием школе «Семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых», 21-23 ноября 2012, ИСМАН – РАН, г. Черноголовка;

Международной, межвузовской и институтской научно-технической конференции: 68-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» «Нanomатериалы и технологии новых материалов», 04-12 апреля 2013, НИТУ «МИСиС», г. Москва; I-ом Всероссийском конкурсе научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 16-17 апреля 2013, ТПУ, г. Томск; IX-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка», 8-10 апреля 2015, г. Минск, Беларусь; VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2016, 19-21 апреля 2016, НИТУ «МИСиС», г. Москва; Международном молодежном научном форуме "ЛОМОНОСОВ-2017", 10-14 апреля 2017, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; III-ой Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», 23-25 мая 2017, ЮЗГУ, г. Курск; IV Всероссийском конкурсе научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 23-24 мая 2017, ТПУ, г. Томск; XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 17-20 октября 2017, ИМЕТ–РАН, г. Москва; Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», 30 ноября – 01 декабря 2017, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.

#### Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 10 научных статей в рецензируемых изданиях, из которых 7 работ в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования SCOPUS и WoS, 10 тезисов и докладов в сборниках научных трудов конференций.

#### Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 основных глав, выводов и списка литературы из 164 наименований. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка, 23 таблицы, 72 формулы и 2 приложения. Диссертация выполнена на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов «ФНСиВТМ», НИТУ «МИСиС».

## ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Методы получения наноразмерных материалов с заданными свойствами

На сегодняшний день применяют достаточно много различных методов для создания наноматериалов, в частности, нанопорошков различных металлов и сплавов. В общем, получение наноматериалов принципиально осуществляется двумя путями: объединение отдельных атомов и молекул в более крупные образования, то есть подходом «снизу - вверх» (bottom-up) и диспергированием крупных объектов в более мелкие структуры, то есть подходом «сверху - вниз» (top-down) [1, 12].

Как правило, наноматериалы образуются при условиях существенного отклонения от равновесных состояний. Общим принципом методов по подходу «снизу - вверх» является осуществление условий высокой скорости формирования центров зарождения частиц в сочетании с малой скоростью их роста. Для методов по подходу «сверху - вниз» необходимо приложение к системам интенсивных высокоэнергетических воздействий.

Классификация методов получения НМ весьма разнообразна и проведена по различным признакам. Наиболее объективной считается классификация, основанная на сущности главного процесса синтеза наноматериалов. Согласно этой классификации методы получения наноматериалов можно разделить на механические, физические, химические, биологические и комбинированные методы создания наноматериалов, в частности, НП различных металлов и сплавов [1, 7, 13, 14].

Основными требованиями к методам получения наноматериалов являются возможность управления параметрами процессов, обеспечения получения материалов с контролируемыми свойствами (чистота, стабильность, однородность по составу и т.д.), а также технологичность конструкций и экономическая эффективность. Рассмотрим общие характеристики конкретных методов получения наноразмерных материалов, в том числе, нанопорошков различных металлов с заданными свойствами.

#### 1.1.1 Методы механического диспергирования

К основным механическим методам получения наноматериалов, в частности, нанопорошков можно отнести различные методы измельчения и дробления твёрдых материалов (металлов, сплавов, композитов и т.д.), грануляция и методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [15, 16].

Измельчение исходных материалов проводят в высокоэнергетических аппаратах, таких

как планетарные, вибрационные и вихревые мельницы, атриторы, дезинтеграторы и другие мельницы, в восстановительной или нейтральной атмосферах. В этих целях используются аргон, гептан, водород и т.д. В работе [17] с помощью вибрационной мельницы SPEX 8000 измельчением исходного микроного порошка Fe в атмосфере аргона были получены наночастицы Fe неправильной формы с размером от 2 до 4 нм. В работе [18] Наночастицы FePt были получены высокоэнергетическим шаровым измельчением при отсутствии и в присутствии олеиламина и олеиновой кислоты в качестве ПАВ и гексана в качестве растворителя. Установлено, что полученные в сухих условиях наночастицы FePt обладают округлой формой. Однако в случае измельчения в присутствии ПАВ и гексана, полученные частицы главным образом имеют пластинчатую форму.

При механическом измельчении может происходить процесс так называемого механосинтеза, в результате чего образуются новые фазы и соединения. При измельчении шихт порошков Fe и Ni в планетарной мельнице авторам работы [19] удалось получить механосинтезированный наноструктурный сплав  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  с размером кристаллитов до 15 нм.

Достоинством методов дробления и размола являются относительная простота аппаратного оформления, универсальность и возможность получения порошков сплавов и интерметаллидов за счет механосинтеза. Недостатками механического измельчения являются загрязнение получаемого продукта веществами из мелющих тел, длительность процесса, высокие энергозатраты и очень широкое распределение частиц по размерам.

Методы ИПД получения наноструктурных объемных материалов основаны на процессах деформирования заготовок существенно высокими степенями деформации при пониженных температурах (до  $0,4 T_{\text{пл}}$ ) и больших давлениях. В результате получают беспористые наноструктурные объемные материалы. Примерами методов ИПД могут служить способы кручения заготовки под высоким давлением и равноканального углового прессования (РКУ – прессования) [13, 20].

### 1.1.2 Методы физического диспергирования

К физическим относят методы, основанные на различных физических превращениях. В методах «испарение – конденсация» сущность процесса получения НП заключается в испарении или сублимации исходных материалов путём интенсивного нагрева с последующим их резким охлаждением [21]. Методы «испарения-конденсации» позволяют получать частицы размером до сотен нанометров [22]. При этом, наночастицы с размером менее 20 нм обычно обладают округлой формой, а у более крупных может появляться огранка. Недостатки метода представляют собой широкое распределение частиц по



гранулометрии, низкую эффективность при получении тугоплавких металлов.

Распыленным называется метод, который основан на процессе диспергирования расплавленных металлов и сплавов с использованием пучков сжатых жидкостей или газов. Сегодня метод распыления широко применяют для получения многообразных нанопорошков металлов. Размер частиц порошков, получаемых этим методом, главным образом зависит от параметров форсунки, давления и вязкости распыленных расплавов. Метод достаточно производителен и экономичен. Этим методом получают НП материалов на основе Fe, Ni, Co, Pb, Zr, Ti и др. [23, 24]. К недостаткам можно отнести широкое распределение частиц по размерам и сложность защиты от окисления на стадии получения.

Одним из видов методов диспергирования расплавов является спиннинг. Сущность метода заключается в набрызгивании тонкой струи расплавов металлов и сплавов на диск/барабан-охладитель, который вращается с высокой скоростью в инертных атмосферах. Этим методом можно получить металлические наноленты, нановолокна и наночастицы [25, 26]. Размер и форма полученных наноструктур зависит от скорости потока расплава, скорости вращения охладителя, а также их взаимного расположения.

НП различных материалов также получают методом детонационного синтеза. При этом исходные пористые материалы, такие как соли, гели, оксиды металлов подвергаются ударно-волновому воздействию от заряда взрывчатых веществ. Процесс синтеза длится только 0,2-0,5 мкс. Этим методом можно получать НП оксидов Ni, Al, Mg, Fe и др. [27].

На сегодняшний день широко применяется метод электрического взрыва проводников для получения оксидных и металлических НП [28, 29]. Идея метода предельно проста: через центр цилиндрического реактора протягивают металлическую проволоку, периодически подают на неё импульсный ток силой десятки-сотни кА. Взрыв проволоки приводит к переводу металла в парообразное состояние с последующим резким охлаждением, что приводит к конденсации вещества в виде наночастиц.

Одним из широко применяемых методов получения НП металлов и оксидов является метод низкотемпературной плазмы, который заключается в испарении исходного металлосодержащего материала энергией струй низкотемпературной плазмы и последующем охлаждении образованного разогретого газа с большой скоростью. Таким способом был получен НП металлов и оксидов с формой, близкой к сферической и средним диаметром 20 – 70 нм [30, 31].

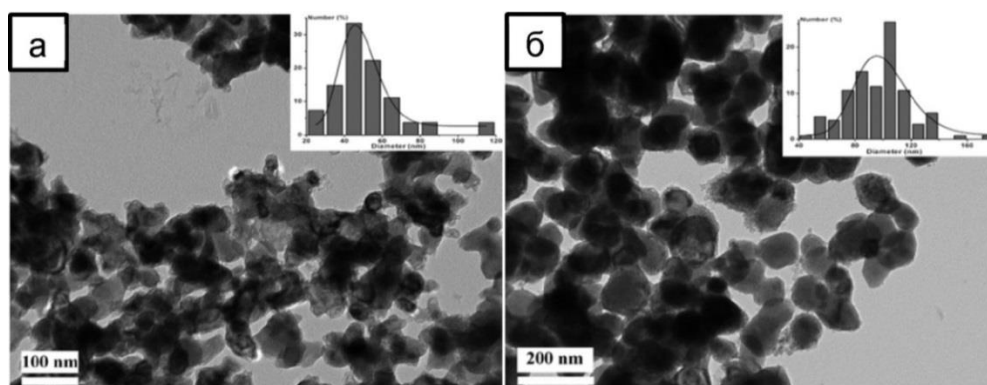
### 1.1.3 Методы химического диспергирования

Методы химического диспергирования для получения наноматериалов основаны на

различных процессах с химическими превращениями, таких как процессы осаждения и соосаждения, пиролиза, гидролиза, химические реакции в газофазном состоянии, процессы термического разложения, восстановления, электроосаждения и т.д. [13].

При получении металлических и оксидных НП методом пиролиза наночастицы формируются за счет разложения при высоких температурах металлоорганических соединений, твердых веществ, растворов, которые содержат катионы металлов и молекулярные анионы. Исходные материалы находятся в твердом состоянии либо в виде аэрозолей. Методом пиролиза можно получить частицы размерами меньше 5 нм [32, 33].

Широко применяют химико-металлургический метод для получения НП металлов и сплавов, который заключается в осаждении компонентов продукта из растворов в виде нерастворимых солей или оксидов, гидроксидов с последующим их термическим разложением и восстановлением [13, 34-36]. Изменение pH, температуры, скорости перемешивания и подачи реагентов, добавление поверхностно – активных веществ (ПАВ) можно регулировать условия осаждения, и следовательно, управлять свойствами полученных продуктов [37]. Полученные этим методом НП, как правило, характеризуются высокой чистотой, стабильностью, гомогенностью в структуре и по химическому составу. При этом наночастицы продуктов обычно обладают равновесной формой и узким распределением по размерам. На рисунке 1.1 представлена микрофотография восстановленных водородом наночастиц  $\text{CoFe}_2$  и Fe из ферритов  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: Fe, Co, Ni), заранее полученных гидролизом соответствующих растворов солей хлорида и ацетата [38].



а – наночастицы  $\text{CoFe}_2$ ; б – наночастицы Fe

Рисунок 1.1 – Микрофотография восстановленных водородом наночастиц  $\text{CoFe}_2$ , Fe и их распределение по размерам [38]

Видно, что синтезированные металлические частицы формируются в округлой форме либо соединяются друг с другом перешейками. Полученные нанопорошки обладают достаточно узким распределением по размерам частиц.

Преимуществом химико-металлургического метода являются простота аппаратурной конструкции, экономичность (можно эффективно использовать дешевое промышленное и вторичное сырье, низкие энергозатраты), экологическая безопасность, а также возможность управления характеристиками наноматериалов в процессе получения. Метод также широко применяют для получения многокомпонентных металлических НП, при этом проводят осаждение сразу нескольких соединений из многокомпонентных растворов [7, 13, 39, 32].

Основные стадии процесса синтеза НМ золь-гель методом: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие, реакция гидролиза и конденсационная полимеризация. В результате формируются гели, которые подвергают процессам старения, отмывки, сушки и термической обработки. Недостатки данного метода – длительность процесса, а достоинства – высокая чистота и однородность продуктов [7, 40, 41].

Метод гидротермального синтеза НП заключается в использовании различных реакций гидротермального разложения и окисления, происходящих в водной среде при условиях повышенных температур (70 – 370 °С) и давлений (до 100 МПа). Этим методом получают НП оксидных соединений с узким распределением частиц по размерам. Недостаток метода – сложность и стоимость аппаратуры, а также периодичность процесса получения [42].

При получении НП оксидов металлов криохимическим методом сначала готовят растворы солей металлов, затем их быстро замораживают с последующей сублимацией растворителей и терморазложением остатков. Метод технологически сложен [43].

Сущность электрохимического метода заключается в осаждении на катоде металлических наночастиц в процессе электролиза как простых, так и комплексных катионов и анионов. Преимуществами данного метода являются чистота НП, возможность контроля свойств продуктов в ходе процессов получения [44].

Таким образом, методы химического диспергирования весьма разнообразны. Их достоинствами являются экономичность, возможность контролировать содержание компонентов в составе полученных НП, а также получать одно- или многокомпонентные системы продуктов или гетерогенные системы. К недостаткам метода относятся многостадийность и, как правило, низкая производительность. Среди методов химического диспергирования, химико-металлургический метод имеет ряд преимуществ перед другими. Необходимо отметить, что лимитирующей стадией процесса получения НП данным методом является звено восстановления.

#### 1.1.4 Получение нанопорошков металлов восстановлением оксидных материалов

Применение восстановительных процессов представляет собой перспективный путь

для получения НМ. В частности, способ восстановления кислородосодержащих, чаще всего, оксидных соединений широко используют для получения НП металлов. В качестве восстановителей используют как твердые, жидкие, так и газообразные вещества. Чаще всего применяют газы, такие как  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и их смеси [45, 46]. Данным способом получают НП металлов Ni, Co, Fe и др. Достоинства восстановительных методов – высокая чистота полученных продуктов и узкое распределение частиц НП по размерам [47, 48].

Рассмотрим дальше методы приготовления оксидных материалов - прекурсоров применительно к получению НП металлов с заданными свойствами. НП оксидных соединений можно получить большим числом различных методов (рисунок 1.2). Простейший метод представляет помол крупнодисперсных оксидных соединений металлов. Помол оксидных материалов позволяет получить порошки с размером частиц от десятков до сотен нм [49]. В работе [50] механическим размолотом оксидных смесей  $Fe_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $BaCO_3$  с последующим отжигом были получены нанокристаллитов  $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$  ( $x = 0.0-1.0$ ) размером 41 нм. Данный метод энергозатратен и характеризуется трудностью контроля химического и гранулометрического состава полученных оксидных НП. В результате требуется дополнительная обработка для удаления примесей и размерной селекции.

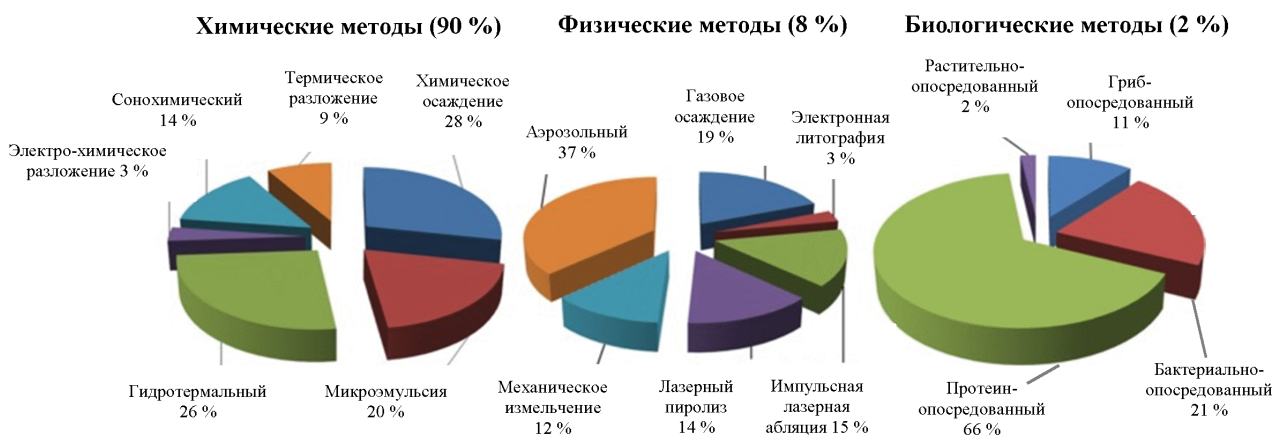
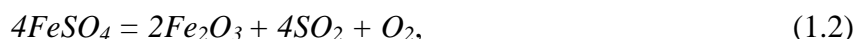
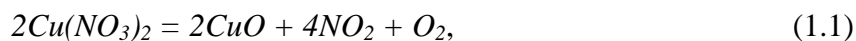
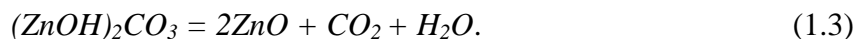


Рисунок 1.2 – Сравнение разных методов получения НП оксидов железа [51]

Широко применяется метод прямого термического разложения кислородсодержащих солей металлов, чаще всего – нитратов, сульфатов и карбонатов, в том числе и основных солей. Термическое разложение солей проводится при высоких температурах, как в инертной, так и в окислительной атмосфере:





Одной из разновидностей метода термического разложения является ультразвуковой распылительный пиролиз, который позволяет получить, как правило, оксидные частицы в виде субмикронных полых сфер [52]. Недостатком метода прямого термического разложения кислородсодержащих солей является необходимость осуществления высокотемпературных условий для протекания химических реакций.

Недавно разработан способ получения наночастиц оксидов металлов методом полимеризации прекурсоров. Данным методом в работе [53] авторы получили наночастицы  $Nb_2O_5$  размером до 50 нм с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента и этиленгликоля в качестве полимеризатора.

Оксидные наноматериалы также можно получить с использованием способов гидротермального и плазменного синтеза, методов «испарение-конденсация» и распыления расплавов в условиях окислительной атмосферы, а также с помощью процессов «зеленого» биосинтеза [54, 55]. Однако, такие способы либо энергоемкие, либо малопроизводительные.

Наиболее широко используется метод химического осаждения гидроксидных соединений металлов с последующей отмывкой осадков, их сушкой и низкотемпературным разложением. Метод заключается в осаждении гидроксидных соединений из растворов солей (нитрат, хлорид, сульфат, карбонат и т.д.) металлов с помощью растворимых оснований при контроле кислотности и температуры. Затем осадки промываются, сушатся и подвергаются прокаливанию для получения НП оксидов металлов. Использование ПАВ и регулированием технологических параметров процессов осаждения можно управлять характеристиками продуктов, таких как морфология, размер и химический состав частиц полученных НП. Метод достаточно простой, экономически эффективный и обеспечивает высокую чистоту полученных оксидных наночастиц [54, 56].

## 1.2 Кинетика процессов газофазного восстановления оксидных материалов

В гетерогенных реакциях, где вещества находятся в различных агрегатных состояниях, существует реакционная зона, которая отделяет две области пространства, занятые веществами различных фаз. Реакционная зона представляют собой движущийся фронт реакции, наличие которого является характерной чертой гетерогенного процесса.

Реакция восстановления включает в себя несколько процессов: процесс химического превращения, происходящего в пределах реакционной зоны, а также различные процессы

массопереноса, необходимые для восполнения расхода частиц реагентов и удаления продуктов реакции. Скорость восстановительного процесса является функцией скоростей двух процессов: химической реакции и диффузии. Реакции восстановления протекают как по этим двум предельным случаям, так и по промежуточным [57].

Важным фактором, влияющим на характеристики процессов восстановления является вид слоя, в котором проходит реакция восстановления. Слой - предельный случай множества восстанавливаемых частиц. Слои подразделяют как по характеру их размещения относительно движения газового потока, так и по природе сил, вызвавших возникновение слоя [58, 59]. По характеру размещения слои делятся на: неподвижный; встречный – слой, движущийся навстречу потоку восстановительного газа; попутный – слой, движущийся в направлении потока газа-восстановителя; скрестный – слой, движущийся поперек слоя восстановителя; и вибрирующий – слой идеального смещения. По природе вызвавших сил существуют следующие виды слоя: кипящий; падающий; вибрационный; и вихревой [59].

#### 1.2.1 Механизм восстановления оксидов газообразными восстановителями

При восстановлении твёрдых веществ, в том числе оксидных материалов газообразными восстановителями механизм процессов восстановления главным образом опирается на адсорбционно-автокаталитическую теорию, при этом учитываются основные элементарные акты гетерогенной топокхимической реакции, происходящие по следующей последовательности [57]:

- адсорбция газа-восстановителя  $X$  на поверхности частицы соединения  $MeA$ , что приводит сначала к активированию адсорбированных молекул газа-восстановителя за счет воздействия на них силового поля кристаллической решетки  $MeA$ , а затем к деформации адсорбированного слоя молекул, созданию активных комплексов, отнятию от них отдельных атомов или функциональных групп;

- отдача электронов атомов адсорбированного восстановителя в решетку  $MeA$  путем заполнения в ней электронных вакансий с формированием положительных ионов восстановителя:  $X - ne = X^{n+}$ ;

- отрыв анионов  $A^{m-}$  с энергетически наиболее выгодных (дефектных) поверхностей с образованием  $X_mA_n$ ;

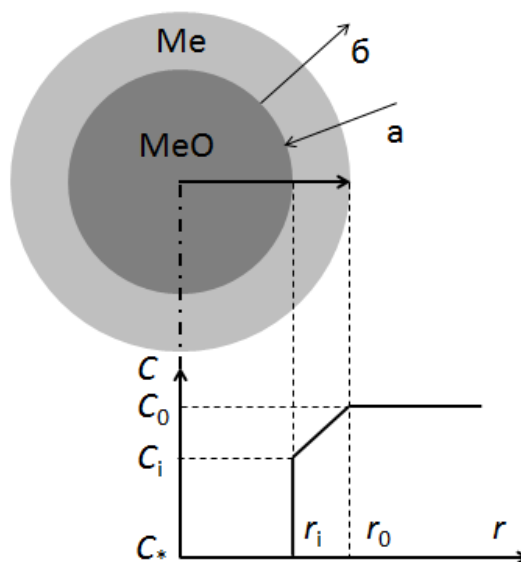
- десорбция образующихся молекул  $X_mA_n$  от реакционной поверхности;

- расход ионов металла, образующихся при отнятии с поверхности  $MeA$  аниона  $A^{m-}$ , на формирование и достройку кристаллической решетки металлов с присоединением электронов, а также их диффузия в глубь решетки  $MeA$ . При этом восстанавливаются

высшие или промежуточные соединения металла до его низшего соединения; одновременно наблюдается встречная диффузия ионов  $A^{m-}$  внутри решетки фазы  $MeA$  к ее наружным поверхностям [45].

При протекании процесса восстановления, реакционная поверхность продвигается вглубь восстанавливаемого материала, образуя оболочку из продуктов восстановления. В этом случае химическая реакция и диффузия протекают последовательно, поскольку вначале газ переносится к реакционной поверхности, а затем реагирует с оксидом.

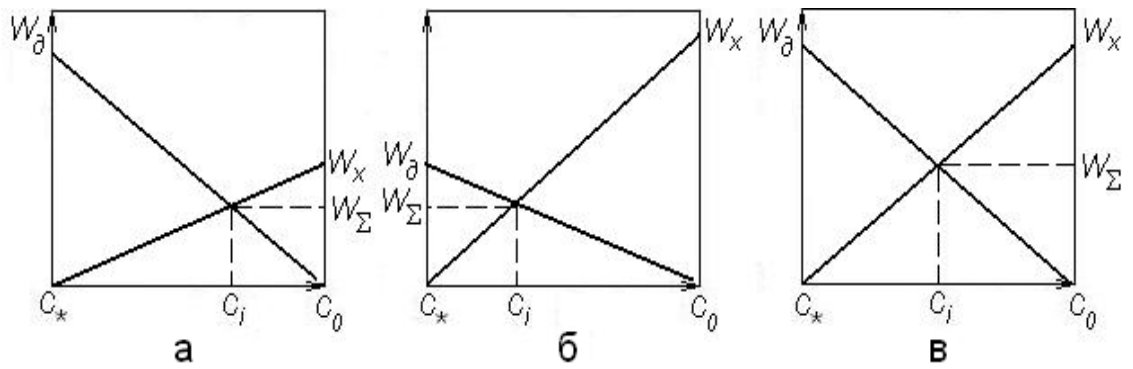
На рисунке 1.3 приведена схема изменения концентрации газа-восстановителя по радиусу сферической оксидной частицы микронного размера при его восстановлении газообразным восстановителем. Если диффузионная оболочка плотная, то доставка газа-восстановителя к реакционной поверхности будет затруднена, тогда процесс восстановления контролируется диффузией, т.е он находится в диффузионной области реагирования. Если диффузионная оболочка является пористой то газ-восстановитель легко проходит через неё. В этом случае имеет место кинетическая область реагирования, общая скорость процесса определяется скоростью самой химической реакции. Если скорости диффузии и самой химической реакции становятся сопоставимыми, то процесс протекает в смешанной области реагирования.



а – направление движения газа-восстановителя; б – направление движения газа-продукта

Рисунок 1.3 – Схема восстановления твердого оксида газообразным восстановителем [46]

Схематически соотношение скоростей различных стадий процесса и суммарная скорость превращения приведены на рисунке 1.4.



а – кинетический режим; б – диффузионный режим; в – смешанный режим

$W_x$  – скорость химического превращения;  $W_d$  – скорость диффузии газа-восстановителя;

$W_\Sigma$  – суммарная скорость процесса;  $C$  – концентрация газа-восстановителя

Рисунок 1.4 – Схематическое изменение скоростей химической реакции и диффузии при изменении концентрации газа-восстановителя на поверхности [46]

Если процесс состоит из отдельных, строго последовательных стадий, то общее сопротивление процесса можно получить сложением сопротивлений отдельных стадий:

$$\frac{1}{V} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{V_i^{\max}}, \quad (1.4)$$

где  $V$  – суммарная скорость процесса;

$V_i^{\max}$  – максимально возможная скорость  $i$ -ой стадии.

Установлено, что образующийся на поверхности оксида продукт восстановления – металл влияет на скорость восстановления, и диффузия газов в слое продукта восстановления может становиться лимитирующей стадией процесса. В других случаях скорость процесса восстановления определяется скоростью химической реакции на границе фаз металл-оксида.

Сопротивления химического и диффузионного звеньев описываются следующими уравнениями:

$$\lambda_{хим} = \frac{1}{K \cdot (1 - \alpha)^{2/3}}, \quad (1.5)$$

где  $\lambda_{хим}$  – сопротивление химического звена;

$K$  – константа скорости химической реакции;

$\alpha$  – степень восстановления, в долях от единицы.



$$\lambda_{\text{диф}} = \frac{r_0 \cdot R_0 \cdot T}{D^P} \left[ (1 - \alpha)^{-1/3} - 1 \right] \quad (1.6)$$

где  $\lambda_{\text{диф}}$  – сопротивление диффузионного звена;

$r_0$  – начальный радиус оксидной частицы, м;

$R_0$  – газовая постоянная, Дж/(моль · К);

$D^P$  – константа диффузии газа в порах, м<sup>2</sup>/с;

$T$  – температура, К.

$$\lambda_{\Sigma} = \lambda_{\text{хим}} + \lambda_{\text{диф}}, \quad (1.7)$$

где  $\lambda_{\Sigma}$  – суммарное сопротивление двух последовательно сопряженных звеньев.

При высоких температурах вклад диффузионного звена в общее сопротивление велик и процесс, как правило, протекает в диффузионной или смешанной области реагирования. Если сопротивления химического и диффузионного звеньев сопоставимы, то в начале процесса преобладающим является сопротивление химического звена.

Скорость восстановления оксидной частицы сферической формы газообразным восстановителем в кинетической, диффузионной и смешанной областях реагирования описывается следующими тремя уравнениями (1.8, 1.9, 1.11), соответственно [60]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 \cdot K \cdot (P^o - P^*)}{r_o \cdot d_o} (1 - \alpha)^{2/3}, \quad (1.8)$$

где  $t$  – время, с;

$P^o$  – исходное парциальное давление газа-восстановителя в газовой фазе, Па;

$P^*$  – равновесное парциальное давление газа-восстановителя, Па;

$d_o$  – содержание кислорода в оксиде, в долях от единицы.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 \cdot D^P \cdot (P^o - P^*)}{R_o \cdot T \cdot r_o^2 \cdot d_o \cdot \left[ (1 - \alpha)^{1/3} - 1 \right]}, \quad (1.9)$$

$$D^P = D^o \cdot \xi \cdot \nu, \quad (1.10)$$

где  $D^o$  – коэффициент взаимной диффузии восстановителя и его окисла, м<sup>2</sup>/с;

$\xi$  – лабиринтный фактор;

$\nu$  – относительная пористость.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 \cdot D^o \cdot K \cdot (1-\alpha)^{1/3} \cdot (P^o - P^*)}{r_o \cdot d_o \cdot D^P + d_o \cdot r_o^2 \cdot K \cdot [(1-\alpha)^{1/3} - (1-\alpha)^{2/3}] \cdot R_o \cdot T}. \quad (1.11)$$

Описанные закономерности приемлемы в условиях, когда оксидная фаза представляет собой плотный материал и имеет место четкая межфазная граница, а также в случае свободного доступа газа-восстановителя ко всем плотным частицам. Следует отметить, что для порошковых систем с оксидными наночастицами эти условия не вполне выполняются, поскольку слой наноразмерных частиц оксидов, как правило, есть пористый материал и сами наночастицы всегда агрегированы.

### 1.2.2 Кинетические закономерности процессов восстановления в разных слоях

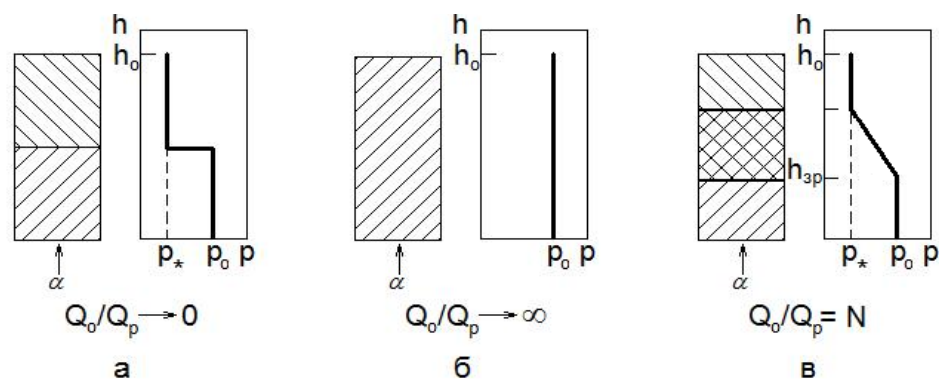
*Кинетические закономерности процессов восстановления в неподвижном слое.* При переходе от восстановления одной отдельной частицы к восстановлению их множества кинетические закономерности значительно изменяются. Восстановление частиц в множестве, например, в слое порошка, называется слоевым. Слой порошка можно представить как совокупность отдельных частиц, однако восстановление частиц в слое в определенной степени зависит от восстановления соседних частиц, так как состав газа-восстановителя меняется по высоте слоя и радиусу частицы. Газ проникает через слой частиц и диффундирует по порам внутри них. Материалы на разных уровнях высоты имеют различную степень восстановления [60].

В качестве примера газового восстановления можно рассмотреть случай, когда процесс восстановления проводится в неподвижном слое. При этом в зависимости от соотношения количества газа, вдуваемого в слой  $Q_0$ , и количества газа  $Q_p$ , которое может вступить в реакцию, возможны три режима (рисунок 1.5) [46]:

- как показано на рисунке 1.5а, при малом расходе газа-восстановителя реакция проходит в плоскости входа струи газа в невосстановленную часть слоя материалов. В этом случае концентрация восстановителя по высоте меняется скачкообразно от начальной до равновесной для данной реакции и температуры. Процесс восстановления определяется доставкой газа-восстановителя в слой;

- как показано на рисунке 1.5б, при достаточно большом расходе газа-восстановителя по сравнению со скоростью потребления газа на восстановление, реакция будет протекать во всем объеме слоя. При этом, состав газа-восстановителя по высоте слоя близок к его составу на входе. Скорость восстановления определяется скоростью химической реакции или

диффузии газа через слой восстановленного продукта;



а – при малом расходе газа; б – при большом расходе газа; в – смешанный режим;

$h$  – расстояние от плоскости входа газа в слой;  $h_0$  – высота слоя;  $h_{зр}$  – высота зоны реагирования;  $p_0$  и  $p_*$  – начальное и равновесное давление газа-восстановителя;

$\alpha$  – направления движения газа-восстановителя

Рисунок 1.5 – Режимы восстановления в неподвижном слое [46]

– на рисунке 1.5в представлен смешанный режим, в котором образуется так называемая потоколимитируемая зона реагирования, когда количество входящего в не восстановленную часть слоя газа-восстановителя меньше, чем то его количество, которое может вступить в реакцию во всем слое. Поэтому восстановление будет протекать в некоторой части слоя (в зоне реагирования). Концентрация газа-восстановителя изменяется от начальной до равновесной на выходе из зоны реагирования. Высота зоны реагирования определяется многими факторами, такими как соотношение количества вдуваемого газа, скорость реагирования в элементарных объемах, величина поверхности частиц и т.д.

Из литературных данных по кинетике восстановления в неподвижном слое газообразными восстановителями видно, что скорость общего процесса при условиях неподвижного слоя достаточно низкая, в связи с этим были проведены исследования процессов восстановления оксидных материалов в других слоях.

*Кинетические закономерности процессов восстановления в кипящем слое.* Кипящим слоем (или псевдоожиженным) называется слой твердого сыпучего материала, при котором под влиянием движущегося через него вверх потока сжижающих веществ (газов или жидкостей) частицы материала приобретают взвешенное состояние и интенсивно перемещаются друг относительно друга [61].

Важной характеристикой кипящего слоя является очень малый градиент температуры по всему его объему, даже в случае протекания в нём процесса с большим тепловым эффектом. Кипящий слой также обладает высоким коэффициентом теплопередачи к

поверхностям теплообмена. При восстановлении порошковых материалов в кипящем слое облегчается процесс доставки молекул газа-восстановителя к поверхности твердых оксидных частиц, что дает увеличение скорости процесса в определенной степени [62-64]. Тем не менее в кипящем слое образование ламинарного слоя на поверхности частицы не может устраниться. Процесс восстановления при этом замедляется из-за трудности подвода молекул газа к оксиду и отвода продуктов.

*Кинетические закономерности процессов восстановления в вихревом слое.* Под действием наложенного вращающегося электромагнитного поля высокой мощности ферромагнитные частицы (в виде иголок, шариков) интенсивно вращаются и создают вихревой слой, в котором обрабатываемые материалы интенсивно перемешиваются, могут измельчаться и приобретают высокую химическую активность [65]. Восстановление оксидов металлов в вихревом слое ферромагнитных частиц проводят с помощью аппарата вихревого слоя (АВС). Схема одного из вариантов АВС представлена на рисунке 1.6. Устройство состоит из основных компонентов: трубчатой реакционной камеры 1 с ферромагнитными телами 2, индукторов 3, корпуса 4, закрытого с торцов крышками 5, трубчатых оросителей 7, которые соединяются с масляными камерами 6, штуцеров 8, 9 для подачи и отдачи масла в качестве охладителя.

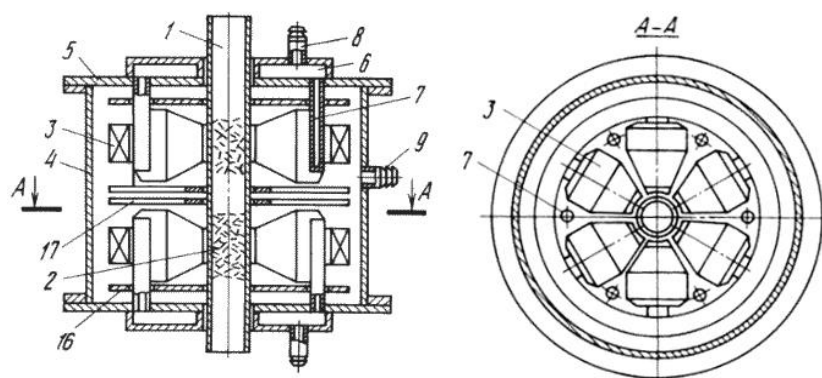


Рисунок 1.6 – Схема типичной конструкции аппарата вихревого слоя [66]

Принцип работы АВС заключается в одновременном воздействии на обрабатываемые материалы электромагнитного поля высокой мощности и механического воздействия ферромагнитных тел, находящихся в рабочей зоне с материалом и вращающихся под воздействием этого поля, образуя вихревой слой. Такой вид обработки можно называть «энерго-механической обработкой» - (ЭМО) [67].

При изучении восстановления немагнитных оксидов для создания вихревого слоя можно использовать добавки магнетита из порошка железа, однако при этом образуются, так называемые, застойные зоны, в которых материал не перемешивается, а комкуется. Магнитные частицы лишь разрыхляют верхнюю часть застойного слоя, но не перемешивают

его. В работах [58, 68, 69] исследовали восстановление микронных образцов оксидов Ni, Fe и Cu в аппарате вихревого слоя (АВС), образующегося при воздействии на ферромагнетики вращающегося магнитного поля. Показано, что процесс восстановления CuO идёт в температурном интервале от 40 °С до 350 °С. При этом было замечено, что при достижении 300 °С частицы оксида начинают слипаться, что отрицательно сказывается на скорости восстановления по сравнению с восстановлением при 200 °С. При 40 °С, т.е. без нагрева оксид восстанавливается с заметными скоростями. Авторы объясняют этот факт протеканием реакций, развивающихся при повышенных температурах, т.к. при соударении движущихся частиц на больших скоростях возможен локальный перегрев до 800 °С.

Восстановление NiO также протекает при пониженных температурах. Вплоть до комнатных температур химический анализ показывал наличие металлической фазы. При температурах выше 300 °С существенного увеличения степени восстановления не будет так как при превышении точки Кюри (360 °С) ухудшаются ферромагнитные свойства никеля.

По результатам работы были получены следующие зависимости степени восстановления в долях единицы от времени и температуры:

- для восстановления CuO:

$$\ln \alpha = 0,26 \cdot \ln t + 1,83 \cdot \ln T - 10,53 \cdot T^2 / 10^4 - 0,46, \quad (1.12)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, %;  $t$  – время, с;  $T$  – температура, К;

- для восстановления NiO при 200 °С:

$$\ln \alpha = -8,82 + 1,5 \cdot \ln t - t / 10^3. \quad (1.13)$$

В работах [69-71] установлено существенное снижение температур начала процесса для оксидов железа, никеля, кобальта и меди с частицами от 1 – 10 мкм различной формы в вихревом слое ферромагнитных частиц.

В работе [72] отмечено, что в процессе обработки в АВС протекает процесс образования флоккул из дисперсных ферромагнетиков, это обусловлено стремлением к уменьшению их поверхностной энергии. Установлено, что изменяя температуру и атмосферу в реакторе, можно регулировать длину флоккул обрабатываемого материала, воздействовать на характер его вращения и перемещения во вращающемся магнитном поле.

В работе [73] выполнены расчет и оценка сопротивлений отдельных стадий процесса восстановления в вихревом поле. Сделано предположение, что магнитный диполь в объеме

реактора из произвольной начальной точки совершает сложное движение, которое определяется радиальной и тангенциальной составляющими скорости движения центра масс и его вращением вокруг своей оси, а движение частиц локализовано около поверхности реактора. Установлено, что внешняя диффузия практически не влияет на процесс восстановления, что является одним из преимуществ аппаратов с вихревым слоем. Показано, что перевод частиц во взвешенное состояние в вихревом слое вне зависимости от скорости их движения обеспечивает существенную интенсификацию массопереноса.

На основе анализа результатов восстановления в вихревом слое крупнодисперсных оксидных материалов можно сделать вывод, что возможным направлением для сокращения времени восстановления нанодисперсных оксидов является использование вихревого слоя ферромагнитных частиц. Однако, для обеспечения большей эффективности промешивания и предотвращения слипания наночастиц порошков в качестве ферромагнитных тел предлагается применение более массивных тел нежели порошки ферромагнетиков.

### 1.2.3 Влияние электромагнитного поля на кинетику восстановления

До сих пор влияние электромагнитного поля на кинетику процессов восстановления оксидных материалов изучено недостаточно, при этом были обнаружены различные результаты, в том числе и разноречивые. В работе [74] было показано, что наложение магнитного поля с напряженностью  $\sim 335000$  А/м увеличивает скорость восстановления порошка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однако не оказывает влияния на скорость восстановления  $\text{NiO}$  и замедляет процесс восстановления  $\text{FeO}$ .

В работе [75] при изучении влияния внешнего магнитного поля на кинетику процесса восстановления порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  было установлено, что с ростом напряженности поля скорость восстановления повышается в пределах температур ниже точки Кюри магнетита ( $580^\circ\text{C}$ ).

Тем не менее, в работе [76] подтвердили, что нет существенного влияния магнитного поля на кинетику процессов восстановления оксидов металлов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При этом возможные изменения в результатах экспериментов при наложении поля обусловлены искажениями гравиметрических измерений под его действием.

Воздействие магнитного поля на ход химических реакций проявляется в результате управления спинами электронов реагентов [22, 77]. Величина и направление спина электрона строго связаны с магнитным моментом. Эти характеристики являются фундаментальными, управляющими химической реакцией. Поэтому даже в случае наложения слабого электромагнитного поля, может наблюдаться сильное влияние на ход химической реакции.

В работе [78] было изучено влияние магнитного поля на процесс восстановления оксида кобальта водородом. Было выяснено, что в присутствии сравнительно небольшого внешнего магнитного поля скорость реакции возрастает на 10 – 20 %. Также была обнаружена зависимость величины эффекта от размера частиц исходного оксида кобальта. В частности для более мелких частиц, размер которых составляет порядка 50 нм, эффект в пределах погрешности не наблюдался вовсе.

#### 1.2.4 Эмпирический подход и кинетические модели для газофазного восстановлении оксидных материалов

Скорость твердофазных реакций, в частности, процессов восстановления оксидов металлов можно определить по экспериментальным данным (метод эмпирической кинетики) при изучении временной зависимости степени превращения вещества [45, 79, 80]. Задачей эмпирической кинетики является разработка модели – уравнения для описания временной зависимости степени превращения. При этом модель должна наилучшим образом аппроксимировать экспериментальные данные и включить в себя минимально возможное число параметров, которые можно было бы интерпретировать и соотносить с другими физическими величинами системы и процесса.

Эмпирический подход при кинетических изучениях обладают рядом преимуществ: *во-первых*, в общем случае фактически невозможно подобрать такую физико-математическую модель, соответствующую бы характеру гетерогенного процесса на всех его этапах и стадиях; *во-вторых*, в принципе подробное исследование механизма процесса представляет собой менее важную задачу, чем его управление и определение различных факторов, влияющих на его скорость; *в-третьих*, из эмпирических зависимостей можно легко и быстро аппроксимировать кинетические характеристики процесса.

Кинетику любого топохимического процесса в изотермии фактически можно описать следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt^m} = k(1 - \beta\alpha)^n, \quad (1.14)$$

где  $\alpha$  – степень превращения;  $t$  – время;  $k$  – константа скорости;  $\beta$  – безразмерный фактор;  $m$  – число, определяемое механизмом взаимодействия;  $n$  – степень, зависящая от механизма и формы твердых частиц.

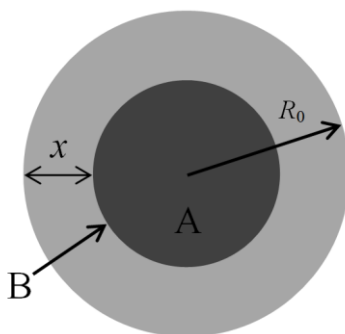
Для описания кинетики гетерогенных процессов с участием твердых фаз зачастую

применяют известные классические модели, основанные на конкретных физических моделях твердофазного взаимодействия [45, 80].

Пусть сферическая частица вещества А реагирует с газом В (рисунок 1.7). С временем объем вещества А «сокращается» со всех сторон. При этом предположении, скорость процесса описывается следующим выражением:

$$\frac{dx}{dt} = kx, \quad (1.15)$$

где  $x$  – толщина слоя продукта, м;  $t$  – время, с;  $k$  – константа скорости, м/с.



$R_0$  – начальный радиус частицы вещества А;  $x$  – толщина слоя продукта

Рисунок 1.7 – Модель «сокращающегося ядра» для твердофазного взаимодействия

Применяя модель «сокращающегося ядра» с предположением, одним из решений уравнения (1.15) есть уравнение Грея–Веддингтона [79, 81]:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (1.16)$$

В условиях диффузионного лимитирования (общий процесс лимитируется диффузией вещества В в слое образованного продукта к реакционной поверхности) известно кинетическое уравнение Гинстлинга–Броунштейна [79, 81]:

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt. \quad (1.17)$$

Если общий процесс лимитируется стадией химического взаимодействия то он протекает в кинетической области реагирования. В этом случае кинетику процесса очень часто описывают уравнением Грея–Веддингтона в соответствии с моделью «сокращающегося ядра». Мак-Кеван в работе [82] улучшил эту модель с учетом величины



размера исходной частицы:

$$r_i \cdot d_o \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = kt, \quad (1.18)$$

где  $r_i$  – средний размер частиц, м;  $d_o$  – доля кислорода в оксиде, в долях единицы.

Несмотря на давность выхода модели Мак-Кевана для описания кинетики процессов газофазного восстановления оксидных материалов она является наиболее простой, удобной и в общем дает достаточно удовлетворительный результат.

Известен также ряд эмпирических кинетических моделей восстановления, которые делятся на три группы, соответствующие 3 основным механизмам лимитирования процесса: диффузионного, пограничного (модели реакционного порядка) и ядерного (случайное зарождение с последующим ростом зародышей) (таблица 1.1) [47, 83-85]. Все модели основаны на общем кинетическом уравнении:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (1.19)$$

Таблица 1.1 – Эмпирические кинетические модели восстановления в зависимости от механизма лимитирования процесса

Модель восстановления	$f(\alpha)$	Интегральная форма
Одномерная диффузия	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2 = kt$
Двумерная диффузия	$1/[-\ln(1 - \alpha)]$	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) = kt$
Трехмерная диффузия (Модель Джандера)	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$
Реакция 1-вого порядка (мономолекулярный распад)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha) = kt$
Фазограничный контроль (сокращающийся цилиндр)	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$
Двумерный рост зародыша	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$
Трехмерный рост зародыша	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$

В многих случаях, когда частицы оксидов являются пористыми (имеются виду оксидные агрегаты) восстановление оксидных материалов лучше описывается моделью «зерна» [86, 87], при которой предполагается, что оксидные частицы состоят из мелких зерен и процесс восстановления будет протекать одновременно во всем объеме частиц (рисунок

1.8). Если восстановление частиц равномерно идет по всему объему то имеет место гомогенное восстановление. На самом деле чаще принято промежуточное поведение восстановления между моделью «сокращающегося ядра» и моделью «зерна», т.е. имеет место гетерогенное восстановление.

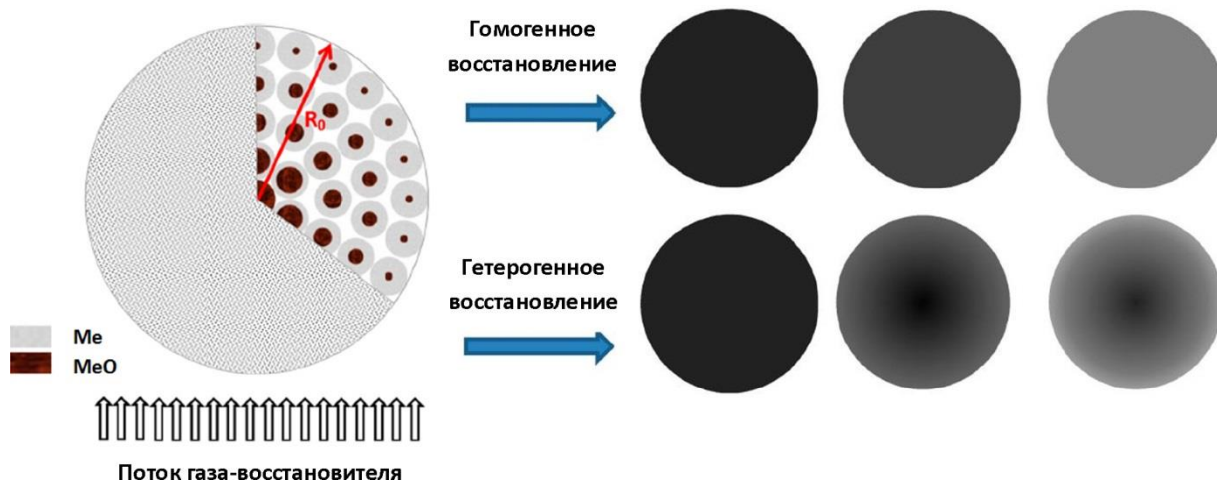


Рисунок 1.8 – Модель «зерна» при восстановлении оксидов металлов [86]

В работе [86] авторы подтвердили, что восстановление частиц FeO водородом хорошо описывает модель «зерна», скорость химического взаимодействия при этом определяется следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k}{r} \left(1 + \frac{1}{K}\right) (1 - \alpha)^{2/3} (x_{H_2}^0 - x_{H_2}^*), \quad (1.20)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции, в долях единицы;  $r$  – радиус зерна, м;  $x_{H_2}^0$ ,  $x_{H_2}^*$  – исходная и равновесная мольная доля водорода, соответственно, в долях единицы.

Следует отметить, что при наличии слишком мелких пор в материале, например, в случае восстановления наноразмерных частиц оксидов, представление о одновременном протекании восстановления по всему объему агрегатов частиц не оправдывается в связи с затруднением процессов диффузии газа-восстановителя по межчастичным нанопорам в агрегатах частиц, что нужно учитывать особенные характеристики диффузии в таких видах пор в порошковой наносистеме.

Экспериментально показано, что рассмотренные классические модели приемлемы при описании кинетики процессов восстановления в твердых системах с частицами микронного размера и больше. Для наноразмерных сред необходимо отметить их своеобразные характеристики, обусловленные изменением свойств материалов при переходе в

нанометровую область. При этом важна задача разработки эмпирической модели, которая базируется на экспериментальных данных скорости реакций и физико-химических основах, позволяет собственно описывать кинетические закономерности процессов восстановления наноксидов металлов. Из построенной модели в принципе можно рассчитывать константы скорости и коэффициенты диффузии, затем определить связанные с ними другие физико-химические параметры и величины.

### 1.3 Аппаратурные конструкции для получения нанопорошков металлов газофазным восстановлением

*Восстановление оксидных материалов в печах неподвижного слоя.* Использование простых трубчатых печей неподвижного слоя до сих пор является распространенным способом получения нанопорошков газофазным восстановлением, несмотря на множество их недостатков. Преимущества данного типа печей заключаются в простоте конструкции и технологии управления, поскольку для них важно только управление температурно-временного режима. Однако получение порошков металлов водородным восстановлением с помощью таких печей мало производительно. В связи с большими недостатками печей неподвижного слоя в последнее время применяются другие печные конструкции для проведения процессов восстановления оксидных материалов.

*Восстановление оксидных материалов в вибрационных печах.* Это печи, в которых установлены вибраторы (вибрационные механизмы), позволяющие перемешивать порошковые материалы для обеспечения равномерного доступа к ним потоков тепла и газообразных реагентов [88].

Достоинством вибрационных печей по сравнению с классами печей неподвижного слоя является возможность формирования вибрационного слоя частиц порошков, что приводит к более равномерному их восстановлению по объему шихты, а также в определенной степени ускоряет процесс в целом.

*Восстановление оксидных материалов в вращающихся печах.* Чтобы увеличить перемешивание частиц порошков в слое используют вращающиеся печи. Вращающийся слой обрабатываемых материалов в реакторе позволяет добиться достаточно равномерного их восстановления в объеме шихты и в некоторой степени повысить скорость процесса за счет уменьшения диффузионного сопротивления доступу газа-восстановителя и выносу образованных газообразных продуктов реакций. На рисунке 1.9 представлен пример типичной трубчатой вращающейся печи [89].

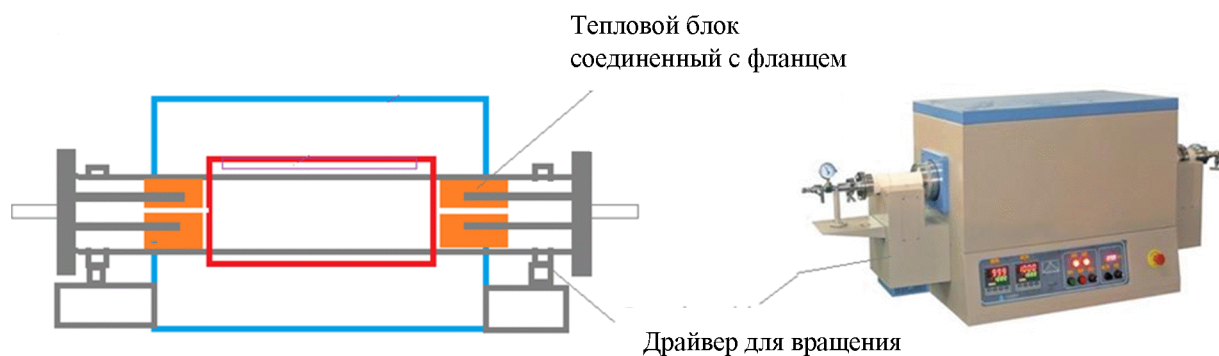


Рисунок 1.9 – Схема трубчатой вращающейся печи OTF-1250X-R8-III [89]

Однако экспериментально показано, что достигаемый эффект улучшения кинетики восстановительных процессов с помощью вращающихся печей невелик. Кроме этого, как в случае использования печей неподвижного слоя, процесс получения нанопорошков металлов газофазным восстановлением в вращающихся печах является многостадийным в связи с необходимостью охлаждения с последующей пассивацией полученных продуктов.

*Восстановление оксидных материалов в печах кипящего слоя.* Наряду с разработкой вибрационных и вращающихся печных конструкций, с целью повышения скорости процессов восстановления оксидных материалов были созданы установки кипящего слоя. Печь кипящего слоя позволяет улучшить процесс восстановления за счет равномерного распределения восстановителя в слое [63, 64, 84].

Недостатки установки кипящего слоя представляют собой сложность конструкции и трудность регулирования кипящего слоя по объему печи. Несмотря на возможность установки обеспечивать условие равномерной доставки газа-восстановителя к поверхности твердых частиц за счет их интенсивного перемешивания, использование печи кипящего слоя ни как не устраняет образование ламинарного слоя из продукта восстановления. В результате не наблюдается значительного эффекта интенсификации процессов восстановления с помощью установок кипящего слоя.

Таким образом, для повышения скорости восстановления необходима разработка новых способов организации реакционного пространства для обеспечения благоприятных условий взаимодействия частиц твердой фазы с газом-восстановителем. На основе этого подхода, целесообразно рассмотреть кинетику процессов восстановления оксидных материалов при энерго-механической обработке в вихревом слое ферромагнитных частиц, а также при условии размещения частиц оксидов в тонких слоях с учетом возможности проводить процесс в непрерывном режиме.

#### 1.4 Свойства наноматериалов триады железа и их перспективное применение

Свойства наносистем на основе (Ni, Co, Fe), как правило, могут в широких пределах варьироваться в зависимости от методов и условий получения. Тем не менее наночастицы этой системы обладают общими типичными характеристиками.

По сравнению с другими металлическими нанопорошками, такими как благородные НП Au, Ag, Pt, переходные НП W, Mo, Cu наночастицы металлов триады железа более химически активны, так что необходимо аккуратно проводить для них процесс пассивации. Экспериментально показано, что непассивированные наночастицы на основе этой группы легко окисляются (воспламеняются) на воздухе, например при удалении гексана  $C_6H_{14}$  из суспензии содержащей электровзрывной нанопорошок Fe и контакте остатка с воздухом содержание активного металла падает до 90 - 92 масс. % за счет его окисления при самовоспламенении [90].

В сухих условиях частицы НП триады железа находятся не в свободном состоянии, а собираются в виде пористых агрегатов. В агрегатах частицы порошка удерживаются между собой силой сравнимой или меньше их веса.

Полученные химико-металлургическим методом наночастицы металлов триады железа характеризуются значительной склонностью к процессам агрегирования и спекания, обладая низкой термостабильностью. При этом типичной морфологией полученных наночастиц является их формирование в округлой форме, образование крупных агрегатов или соединение между собой контактными перешейками [38, 91].

Важной отличительной характеристикой наноматериалов на основе Ni, Co, Fe является наличие особых магнитных свойств. В настоящее время магнитные композиционные материалы (МКМ) на основе металлов триады железа еще не теряют свой прикладной потенциал. Металлы Ni, Co, Fe представляют собой самые важные магнитные металлы, так как среди переходных металлов, только они и материалы на их основе обладают ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. В работах [92-94] показано, что наносистемы на основе металлов Ni, Co, Fe проявляют важные магнитные свойства, такие как низкая коэрцитивная сила  $H_c$  и повышенные величины намагниченности насыщения. Тем не менее, величина  $H_c$  для наносистем из триады железа может быть и весьма высока [95]. На рисунке 1.10 представлена зависимость величины коэрцитивной силы нанопорошков Fe и Co от среднего размера их частиц. Видно, что кривые зависимости проходят через максимумы, соответствующие однодоменной структуре наночастиц [96].

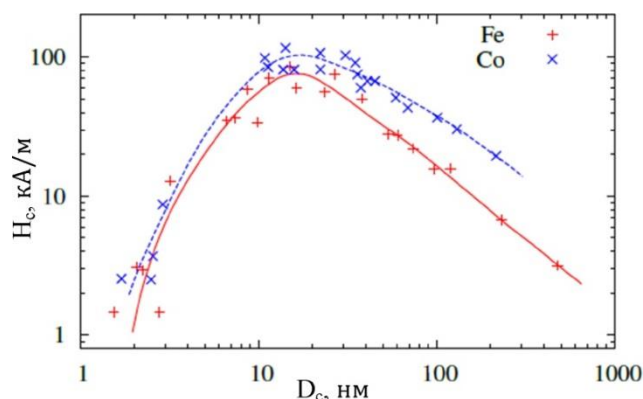


Рисунок 1.10 – Размерная зависимость коэрцитивной силы НП Fe и Co при 76 К [96]

Наночастицы металлов Ni, Co, Fe и наноструктурные системы на их основе обладают достаточно высокой каталитической и адсорбционной способностью. В работах [97, 98] авторы подтвердили высокую каталитическую активность наноструктур на основе металлов триады железа при их использовании для разложения и синтеза различных органических соединений. В работах [99, 100] было показано, что наноматериалы на основе металлов Ni, Co, Fe проявляют повышенную способность адсорбировать различные органические и неорганические вещества, а также микроволновые излучения.

Спеченные наноструктурные материалы на основе металлов, в том числе металлов триады железа обладают превосходными механическими свойствами по сравнению с крупнокристаллическими аналогами [101].

Таким образом НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe), помимо свойств, характерных для металлических порошков в наноразмерном состоянии, обладают и своими особенными свойствами, что обуславливает их перспективное применение в различных областях техники, науки и промышленности.

В соответствии с особыми характерными свойствами металлических наноматериалов на основе Ni, Co, Fe, в настоящее время наблюдается интенсивное расширение интереса к их применению как в традиционных областях техники, так и в новых высоко-технологичных сферах [7, 21].

Одним из важнейших направлений применения НП металлов триады железа является их использование для создания магнитных материалов и устройств, таких, как магнитные жидкости, магнитные ленты для записи информации, сердечники высокочастотных трансформаторов, магнитодиэлектрики, магнитоабразивные системы, запоминающие устройства и др. [6, 22, 92-95].

Наночастицы металлов на основе Ni, Co, Fe широко применяются в промышленности в качестве катализаторов для получения различных продуктов из углеводородов и других

органических соединений, переработки промышленных отходов и т.д. [7, 97, 98, 102]. Они также используются как активные адсорбенты для очистки отходящих газов, сточных вод, почвы и поглощения микроволновых излучений [99, 100].

Весьма перспективно использование НП Ni, Co, Fe в качестве электродных материалов для создания высокопроизводительных электродов с высокой эффективностью разрядки, для изготовления протонно-обменных мембран в топливных элементах [20, 103].

Благодаря активированной поверхности, НП триады железа можно применять для получения мелкодисперсных электропроводящих покрытий на разнородных изделиях любой сложности формы. Добавление НП Ni, Fe, Co в твердое ракетное топливо позволяет заметно повысить эффективность сгорания и стабильность горения [8, 103].

НП триады железа в последнее время используются в оптоэлектронике для создания солнечных батарей, высокоскоростных оптических устройств, переключающих устройств нелинейной оптики [36, 97, 98, 102].

Широко применяются НП триады железа в качестве многофункциональных добавок к различным маслам; смазочным материалам: пластическим, штамповочным смазкам; смазочно-охлаждающим жидкостям, которые используются при обработке металлов давлением и других технологических процессах [7, 13, 22, 104].

Благодаря высокой биологической и физиологической активности и безопасности НП металлов Ni, Fe, Co широко используют в фармацевтической промышленности и медицине для создания лекарственных препаратов, целевых систем доставки лекарств, магнитных сенсоров, а также применяются в процессах биокатализа, магниторезонансной томографии, клинической диагностики, раковой терапии, разделения клеток, медицинской визуализации и т.д. [4, 7, 8, 21, 36, 105].

В настоящее время НП на основе Ni, Co, Fe используют в порошковой металлургии для диффузионной сварки, катализа металлургических процессов и модифицирования материалов. Прямое использование НП для создания компактных изделий в порошковой металлургии не рекомендуется вследствие их высокой стоимости и низкой экономической эффективности [7, 106]. Более эффективный путь представляет собой применение НП металлов в качестве добавок-модификаторов для повышения качества различных материалов и интенсификации ряда физико-химических процессов (эффект наномодифицирования).

Хорошо известен эффект активирования процессов спекания тугоплавких материалов на их основе при использовании микродобавок металлов Ni, Co, Fe. Например, при добавлении в вольфрам порошка Ni в количестве 0,05 – 0,5 масс. % температура спекания вольфрам снижается до более 1000 °С. Так при 1200 °С можно получить относительную плотность около 80 %, при 1400 °С – от 88 до 92 %. В случае без добавки относительная

плотность при 1400 °С составляет около 60 %, а 90 % не удается получить и при 1800 – 1900 °С [107]. Применение НП металлов триады железа для активирования спекания и повышения свойств полученных спеченных материалов вообще мало исследовано. В литературе было отмечено положительное влияние добавок НП металлов на процессы спекания некоторых металлических и керамических порошковых материалов [108, 109].

Следует отметить, что практическое применение нанодисперсных модификаторов, в частности, НП металлов триады железа имеет свои специальные проблемы, связанные с трудностью достижения равномерного распределения наночастиц в объеме полидисперсной порошковой системы с частицами крупнодисперсных размеров [110]. Традиционные смесительные технологии и оборудование, как правило, не позволяют целесообразно решить эту проблему. Решением данной проблемы может быть только внедрение специальной передовой технологии обработки.

### 1.5 Методы механоактивации и гомогенизации полидисперсных порошковых систем

Использование различных методов механоактивации (МА) и гомогенизации порошковых материалов перед их формованием является эффективным путем повышения качества полученных спеченных продуктов. Это объясняется приобретением после процессов обработки у порошковых шихт большой степени гомогенизации, формированием при активации неравновесного состояния межзеренных и межфазных границ, а также созданием пересыщенных твердых растворов элементов, которые в обычных условиях взаимно-нерастворимы. В этом случае активирование является результатом протекания более эффективных механизмов массопереноса за счет изменения состояния контактных поверхностей частиц порошка, снижения энергии активации действующего транспортного механизма и т.п. [107].

Сегодня достаточно известен способ МА и гомогенизации порошкообразных веществ в разных измельчительных аппаратах, где помимо смешивания и диспергирования появляются такие эффекты, как деформация кристаллов, формирование различных видов дефектов структуры, локальное повышение давления и температуры, ускорение диффузии т.п., что приводят к очевидному увеличению реакционной способности и, следовательно, к ускорению физико-химических процессов в целом [111]. В работах [112, 113] использование МА и гомогенизации порошковых шихт псевдосплавов в мельницах обеспечивает снижение температуры их спекания на 100 – 200 °С.

Одним из наиболее простых и эффективных способов гомогенизации порошковых материалов является применение турбулентных смесителей. Его трехмерное турбулентное



движение позволяет однородно перемешивать системы различной плотности, размеров частиц или концентраций [114, 115].

В последнее время широко применяется метод активации и гомогенизации порошковых материалов в высокоинтенсивном кавитационном поле. Одним из способов создания кавитации в жидких средах являются ультразвуковые воздействия (УЗ). Эффект влияния ультразвукового поля основан на явлении кавитации – образовании миллионов мельчайших газовых пузырьков в объеме жидкости, при коллапсе которых в жидкости формируются ударные микроволны. Ультразвуковая кавитация приводит к появлению ряда эффектов второго порядка, которые, в свою очередь, также обеспечивают интенсификацию процессов активации и гомогенизации порошковых смесей [116, 117]. Преимуществами УЗ методов для активации и гомогенизации порошковых смесей являются высокая эффективность, легкое управление рабочими параметрами (амплитуда, частота ультразвуковых волн, давление жидкости). Недостатки данного способа – низкая производительность работы и необходимость присутствия жидких сред при обработке, что нужна дополнительная стадия сушки для их удаления от обработанных порошков.

Перечисленные методы МА и гомогенизации порошковых материалов просты в реализации, однако они требуют высоких энергозатрат и продолжительности обработки, при этом не всегда дают хороший результат гомогенизации порошковых шихт, особенно для полидисперсных систем с участием наноразмерных частиц. В настоящее время, практически не рассмотрены механизмы и эффективность активации порошковых смесей в одном из наиболее перспективных типов смесителей-активаторов – в АВС.

В вихревом слое энергия вращающегося электромагнитного поля вызывает интенсивное механическое воздействие рабочих тел на обрабатываемые материалы. Кроме этого в результате взаимодействия поля с рабочими телами, механического воздействия рабочих тел между собой, с стенкой и с материалами возникают ряд физико-химических эффектов, таких как магнитострикция, кавитация, ультразвук и электрофизические явления, которые, в свою очередь, тоже оказывают существенное влияние на материалы. В рабочей зоне, в единице ее объема сконцентрирована огромная энергия, непосредственно воздействующая на вещество. В местах столкновения ферромагнитных тел может повышаться давление до тысяч МПа. Таким образом, в вихревом слое ферромагнитных тел любые обрабатываемые материалы сильно перемешиваются, подвергаются интенсивной деформации и в значительной степени активируются [65, 67, 118].

Характер движения магнитных частиц обусловлен многими факторами – скоростью вращения и напряженностью приложенного поля, вязкостью среды, размерами, формой, массой и магнитными свойствами частиц и др. Каждая частица совершает 2 типа движения:

поступательное движение по направлению вращения поля со скоростью, которая может достигать скорости его вращения, и вращательное вокруг своей наименьшей оси со скоростью до 10 обор./сек. Мелкодисперсные частицы, намагничиваясь, притягиваются друг к другу и формируют цепочки. Крупнодисперсные частицы, как правило, движутся отдельно друг от друга. На рисунке 1.11 приведена траектория движения центра тяжести одной частицы за 0,5 с, определенная с помощью скоростной киносъемки [67].

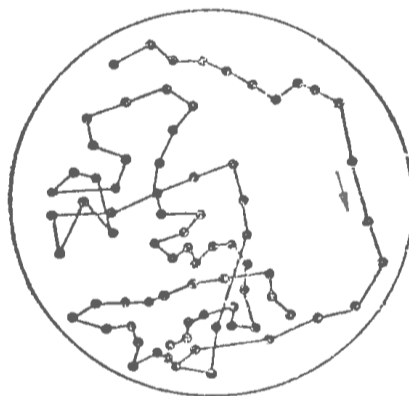


Рисунок 1.11 – Траектория движения стальной частицы в вихревом слое за 0,5 с

Вихревой слой ферромагнитных частиц имеет место только до определенной степени заполнения ими рабочей зоны камеры, характеризующейся критическим коэффициентом  $K_{кр}$  (отношение общего объема ферромагнитных тел к объему рабочей зоны камеры) [81].

Процесс механической активации материалов в АВС как в других смесителях обычно описывают несколькими этапами [110, 119]. На первом этапе ЭМО вызывает нарушение кристаллической решетки материала, изменения межплоскостных расстояний и углов ориентации структуры. Во втором этапе происходят образование новой поверхности системы, появление и развитие трещин в материале. При этом, рост полной энергии системы при увеличении поверхности раздела фаз на 1 см<sup>2</sup> определяется формулой:

$$\Delta H_s = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \sigma + q, \quad (1.21)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия;  $T$  – температура;  $q$  – скрытая теплота образования 1 см<sup>3</sup> новой поверхности.

В третьем этапе происходит процесс тонкого измельчения, при котором концентрация энергии в поверхностном слое существенно изменяет термодинамические и химические свойства вещества.

Применение технологии МА с помощью АВС в порошковой металлургии, в частности, при модифицировании металлов и сплавов ещё мало реализовано. Литературные данные, посвященные данному направлению исследований достаточно малы. Тем не менее, в ряде работ отмечается использование АВС для процессов производства смазок, потребляемых в порошковой металлургии, перемешивания компонентов при получении композиций пенопластов различных марок, применяемых в качестве огнеупорных материалов для печей, а также для гомогенизации порошковых материалов перед формованием [120, 121].

При изучении режимов смешивания порошков в АВС установлено, что высокое качество (минимальный коэффициент неоднородности) смесей обеспечивается в условиях, когда соотношение длины к диаметру ферромагнитных рабочих тел колеблется от 8 до 16 и коэффициент  $K_{кр}$  не должен быть выше 0,5 [67].

Таким образом, ЭМО порошковых материалов в АВС, сочетая эффект механоактивации с рядом различных физико-химических воздействий, позволяет получить эффективный результат их гомогенизации, измельчения и активации, следовательно, по праву можно ожидать интенсификацию процессов их уплотнения при спекании, что приводит к улучшению свойств полученных материалов.

#### 1.6 Теория плотной упаковки частиц в полидисперсных порошковых системах и механизм дисперсного упрочнения материалов при наномодифицировании

*Теория и практика плотной упаковки частиц в полидисперсных системах.* В общем, порошковые системы всегда являются полидисперсными, т.е. состоят из порошинок различных размеров. В полидисперсных системах возможно существенное повышение плотности упаковки. Это и есть результат того, что в этих системах, поры между крупными частицами, заполняются частицами мелкой фракции.

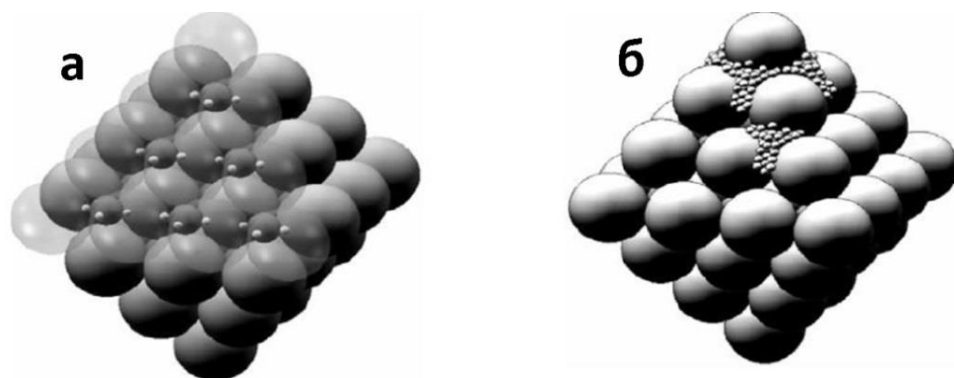
С целью получения плотной упаковки полидисперсных систем, для двухфракционной смеси принято следующее выражение для определения оптимального соотношения количеств мелкой и крупной фракций [122]:

$$\frac{x}{y} = \frac{\gamma}{\gamma_1} S \left( \frac{\mu_1}{S_1} - K \frac{r}{R} \right), \quad (1.22)$$

где  $x$  и  $y$  – оптимальное количество крупной и мелкой фракции, %;  $\gamma$  и  $\gamma_1$  – плотность материала мелкой и крупной фракции, в долях единицы;  $r$  и  $R$  – радиусы частиц мелкой и крупной фракции, м;  $\mu_1$  – относительный объем пор в мелкой фракции, в долях единиц;  $S$  и  $S_1$  – относительная плотность упаковки отдельно крупной и мелкой фракции (т.е.  $S_1 = 1 - \mu_1$ );  $K$

– постоянная, определенная экспериментально для данного порошка.

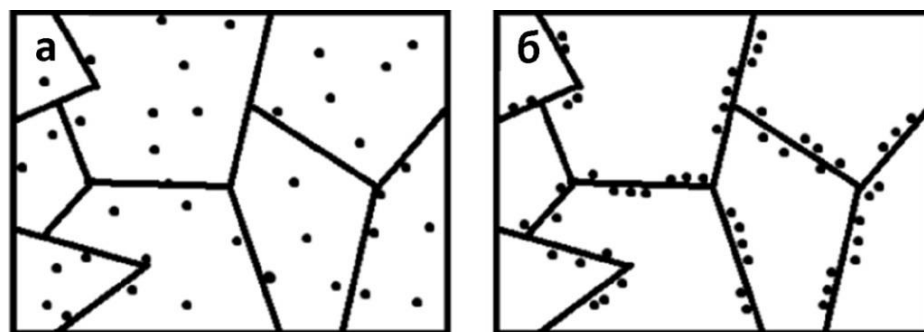
В работе [123] установлено, что в полидисперсных порошковых системах, для плотной упаковки поры между крупными частицами заполняются не одной частицей максимально возможного размера, а многими мелкими частицами одинакового диаметра. На рисунке 1.12 [124] показаны различные способы плотной упаковки порошковых систем по пирамидальной схеме.



а – классическая упаковка; б – фрагмент переуплотненной упаковки "забивкой"

Рисунок 1.12 – Пирамидальная упаковка сплава ВК8 с наночастицами [124]

*Механизм дисперсного упрочнения материалов.* Экспериментально показано, что при наномодифицировании материалов эффект упрочнения достигнут при условии невысокой объемной и массовой доли дисперсных частиц (не больше 1 %) [108, 125, 126]. В работах [106, 127] при изучении процессов модифицирования твердосплавных материалов керамическими наночастицами авторы установили, что добавки наночастиц в количестве до 0,5 масс. % дают наибольший эффект упрочнения материалов матрицы. Распределение наночастиц в объеме материала, как правило, осуществляется по двум схемам – дисперсной и агрегатной (рисунок 1.13) [128].



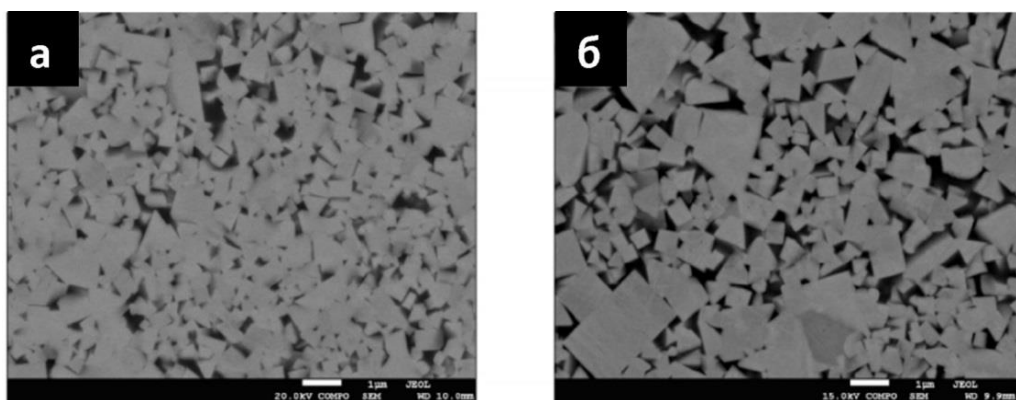
а – дисперсная; б – агрегатная

Рисунок 1.13 – Распределение наночастиц в дисперсно-упрочненных структурах

До сих пор нет единой теоретической модели для описания явления дисперсного упрочнения, что обусловлено трудностью учета всех факторов, оказывающих влияние на характер взаимодействия частиц с дислокациями. Тем не менее в ряде работ был выяснен механизм дисперсного упрочнения. Как правило, механизм дисперсного упрочнения материалов является традиционным – то есть за счет увеличения трения в решетке. Однако при наличии нанодисперсных частиц данный механизм характеризуется особенностями. В этом случае эффект упрочнения является результатом двух разнородных процессов:

- Торможения наночастицами скольжения единичных дислокаций или мощных дислокационных образований, например, границ зерен и субзерен [129].
- Растворения в матрице частиц легирующих добавок.

При растворении в матрице наночастиц легирующих добавок их интенсивное взаимодействие с материалом матрицы стимулирует в сплаве возникновение значительно большего числа центров кристаллизации, соответственно, обеспечивает формирование более мелкозернистой структуры сплава, которая, как правило, обеспечивает прирост механической прочности материала. В работах [130, 131] были созданы новые поколения твердых сплавов, ориентированные на формирование заданной структуры материалов с уменьшением размеров зерен карбидной фазы до нанометрового диапазона путем добавления наночастиц керамики  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . При этом прочностные характеристики сплавов улучшаются в целом. В работах [64, 132] было показано, что введение в шихты твёрдых сплавов микродобавок наночастиц WC приводит к очевидному измельчению структуры полученных спечённых материалов, и следовательно, улучшает их механические и эксплуатационные свойства (рисунок 1.14).



а – с добавкой 0,5 масс. % наночастиц WC; б – без добавки

Рисунок 1.14 – Микроструктура твердого сплава BK10XOM [132]

В работе [133] было установлено, что модифицирование сплава ВК15 наночастицами WC в количестве от 1 до 5 масс. % позволяет снизить температуру спекания и способствует формированию мелкозернистой структуры материала, в результате чего наблюдается рост величины микротвердости сплава до 18 %, предела прочности при сжатии и изгибе до 18 % и 37 %, соответственно.

### 1.7 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования

Из вышеизложенного анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что в настоящее время исследование и получение наноматериалов, в том числе НП на основе Ni, Co, Fe представляют собой большой интерес в связи с непрерывным развитием спектра их перспективного применения в многих областях науки, техники и промышленности.

В настоящее время существует достаточно много методов получения НП металлов, среди которых химико-металлургический метод обладает рядом преимуществ благодаря своей простоте, способности получить нанопорошки высокой чистоты, стабильности, однородности и с достаточно узким распределением частиц по размерам, а также возможности контроля свойств полученных продуктов. Однако недостаток данного метода заключается в низкой производительности вследствие низкой скорости протекания процесса восстановления. В связи с этим, поиск способов повышения скорости восстановления при гарантии необходимых свойств полученных НП является весьма актуальной и важной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Для разработки новых эффективных способов повышения кинетики процессов восстановления оксидных материалов необходимо серьезное рассмотрение существующих теоретических основ и экспериментально-аппаратурных решений для осуществления восстановительных процессов. Анализ литературных источников показал, что наноразмерные материалы, в том числе наноразмерные оксиды металлов обладают своими специфическими характеристиками, следовательно, при переходе оксидных материалов в наноразмерное состояние могут изменяться механизм и кинетические закономерности процессов их восстановления.

Таким образом, целесообразно проведение более глубоких исследований механизма и кинетики газофазного восстановления нанодисперсных оксидов металлов и на основании полученных данных разработка высокоэффективных способов получения НП металлов триады железа.

## 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 2.1 Методика и аппаратное обеспечение исследования

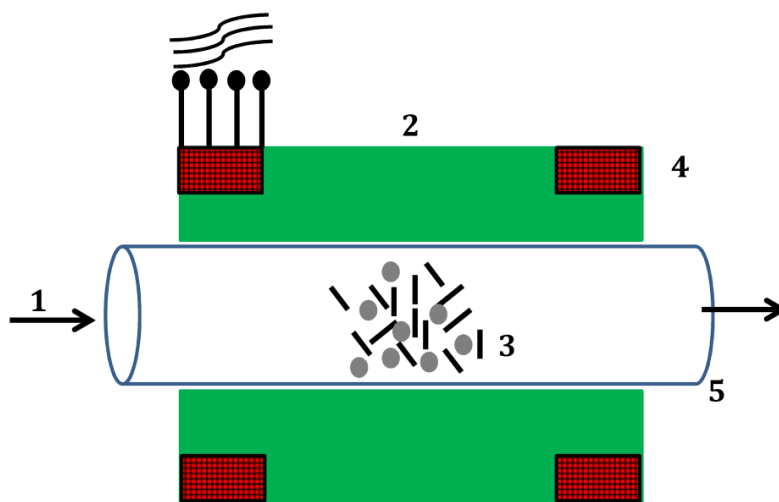
Выполнение исследования в рамках работы обеспечивается использованием комплекса современных методик физико-химических исследований, с помощью которых можно провести необходимые анализы не только самих материалов, но и процессов, сопутствующих их обработке, получению и апробации.

#### 2.1.1 Оборудование для обработки и гомогенизации порошковых образцов

##### 2.1.1.1 Модернизированного аппарат вихревого слоя модели УАП-3

В данной работе для проведения процессов энерго-механической обработки (ЭМО) порошковых материалов при их восстановлении и смешивании был использован аппарат вихревого слоя УАП-3 (ООО «Передовые технологии XXI века», Россия) с вмонтированным нагревательным модулем.

На рисунке 2.1 приведена принципиальная схема аппарата УАП-3.

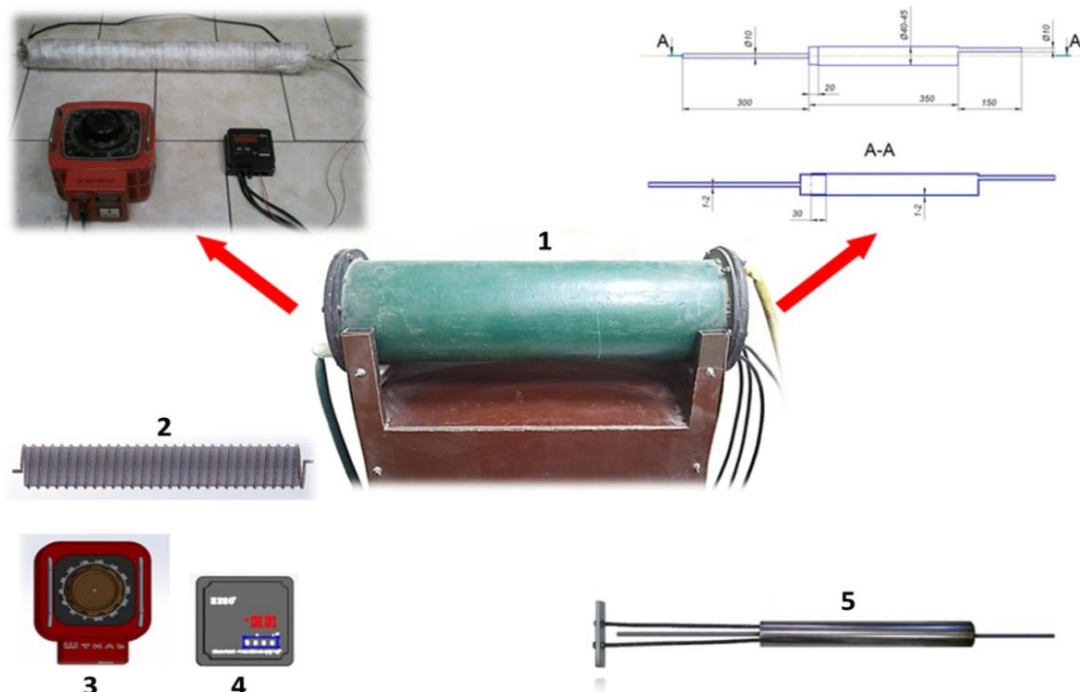


1 – поток защитного или рабочего газа; 2 – электромагнитный индуктор; 3 – ферромагнитные иглы с обрабатываемым материалом; 4 – обмотки; 5 – рабочая зона

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема аппарата УАП-3

*Разработка экспериментальной установки на основе аппарата вихревого слоя модели УАП-3. У аппарата вихревого слоя модели УАП-3 нет возможности нагревать*

обрабатываемые материалы, поэтому был спроектирован нагревательный модуль для создания в реакторе необходимых термических условий. Также был спроектирован смонтированный внутри нагревательного модуля проточный реактор. На рисунке 2.2 показан общий вид модернизированного АВС с нагревательным модулем и проточным реактором.



1 – АВС модели УАП-3; 2 – трубчатая печь; 3 – тороидальный трансформатор напряжения ШТИЛЬ-3К; 4 – измеритель- регулятор температуры ТРМ1; 5 – проточный реактор

Рисунок 2.2 – Модернизированного АВС с нагревательным модулем и проточным реактором

Трубчатая печь представляет собой керамическую трубку из оксида алюминия  $Al_2O_3$  с намотанной нихромовой проволокой в виде спирали. Толщина изоляционного слоя составляла 7,5 мм. Применяли титановую термоленту толщиной 5 мм для обеспечения дополнительной тепловой изоляции. Всю конструкцию фиксировали в камере АВС.

Питание печи осуществляется силовым тороидальным трансформатором ШТИЛЬ-3К трансформатором напряжения, который позволяет выводить регулируемое напряжение в пределах от 0 до 250 В. Температура печи измеряется и поддерживается с помощью микропроцессорного одноканального измерителя – регулятора ТРМ1. На рисунке 2.3 представлен график временной зависимости фактической температуры печи при заданной температуре  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из графика видно, что реальная температура внутри печи колеблется вокруг заданного значения температуры в пределах меньше  $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



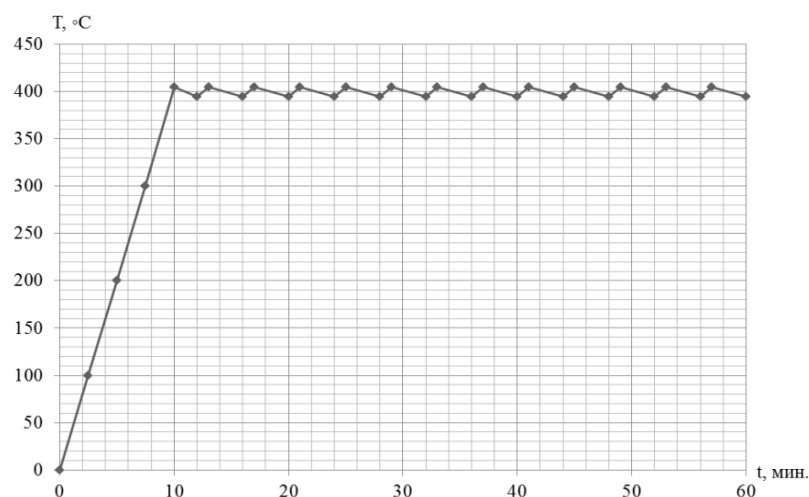


Рисунок 2.3 – Динамика обеспечения температуры в печи при заданной  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Проточный реактор представляет собой специальную трубку из нержавеющей стали, соединённую с газопроводами на концах. При этом реактор имеет крышку с резьбой для ввода исходных материалов и вывода продуктов разложения и восстановления. Специальная рукоятка предназначена для вытаскивания реактора из камеры печи. Схема проточного реактора представлена на рисунке 2.4.

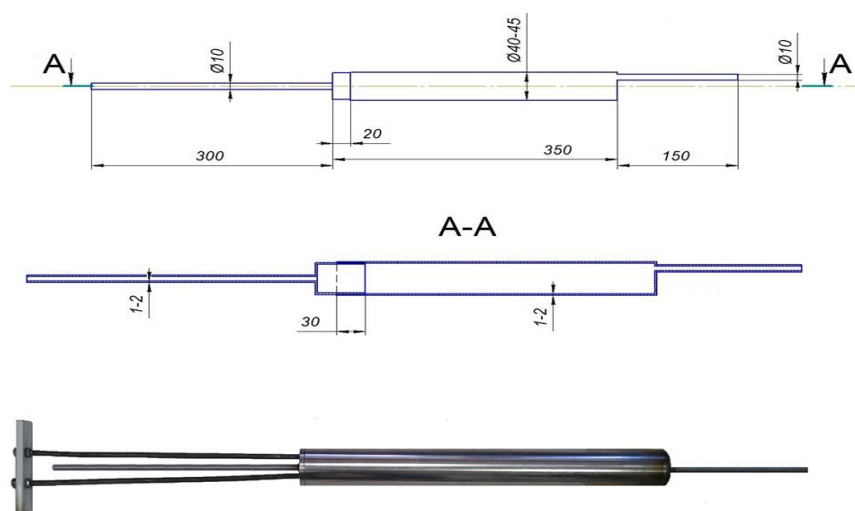


Рисунок 2.4 – Проектирование проточного реактора

Распределение температуры и интенсивности электромагнитного поля внутри проточного реактора модернизированного АВС УАП-3 было определено экспериментально. На рисунке 2.5 приведен график зависимости величины индукции внутри проточного реактора от координат точки измерения (точка  $x = 0$  находится на середине камеры АВС).

Видно, что индукция вихревого магнитного поля в рабочей зоне установки неоднородна, по мере удаления от центра камеры её величина снижается от 0,16 до 0,05 Тл.

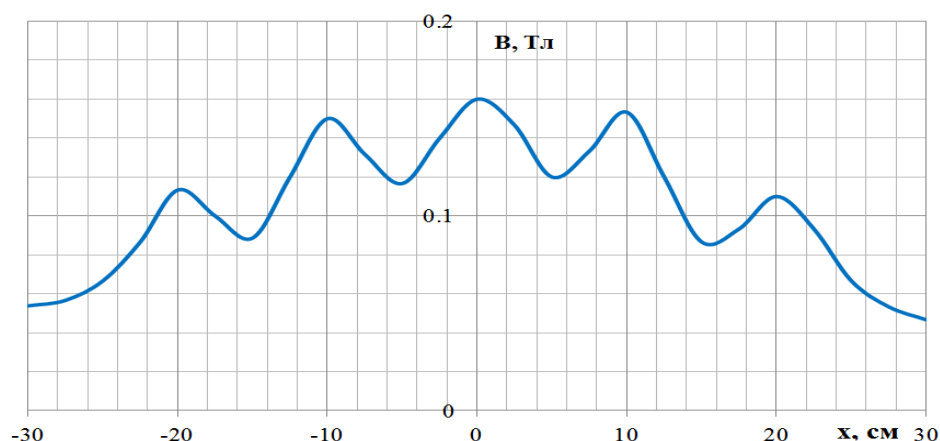


Рисунок 2.5 – Распределение величины индукции электромагнитного поля внутри реактора

На рисунке 29 представлен температурный профиль внутри реактора при заданной температуре в центре камеры  $T_{\text{ц}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Предварительно был проведен опыт для проверки влияния электромагнитного поля на показания термопары. На рисунке 2.6 приведен график кривых самостоятельного охлаждения трубчатой печи при наложении поля (а) и без поля (б).

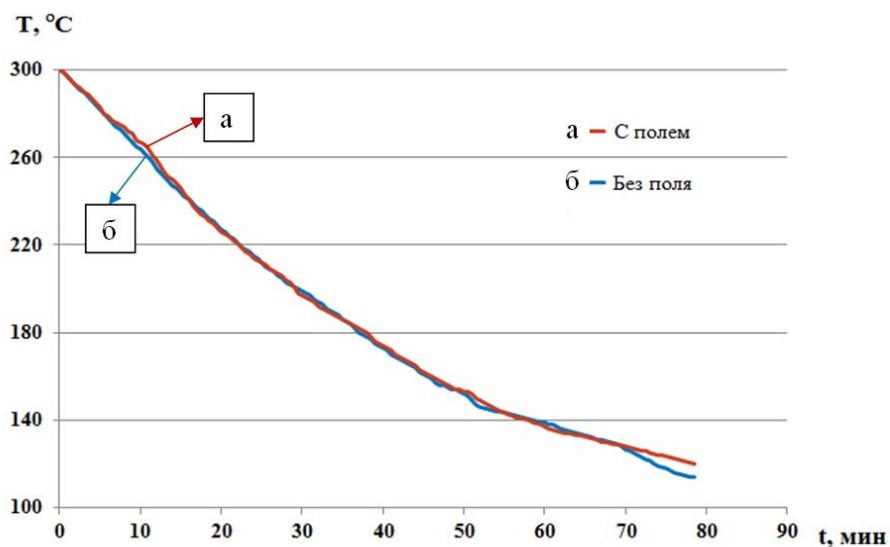
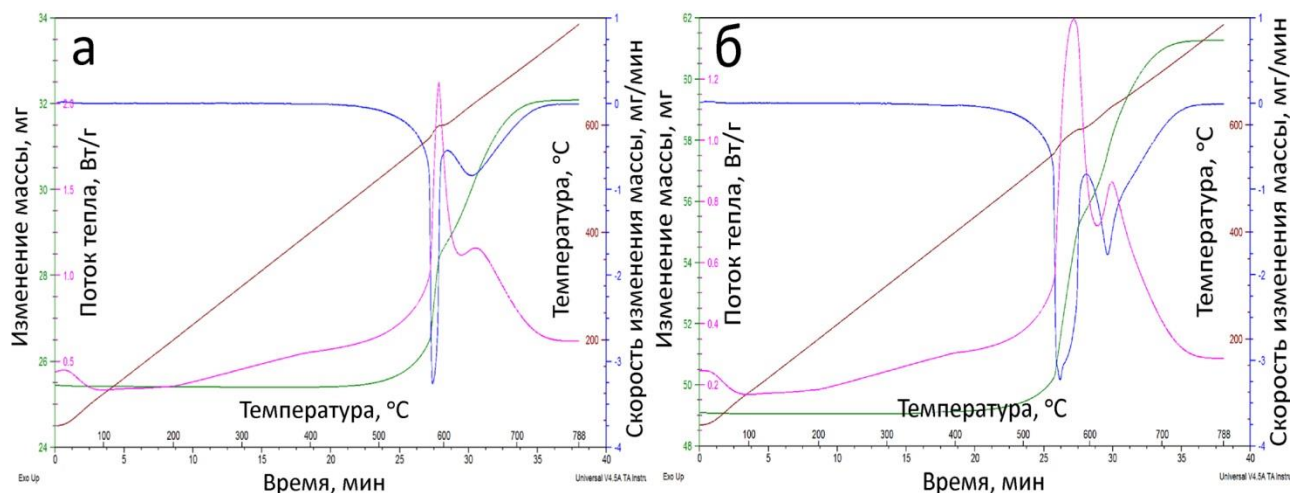


Рисунок 2.6 – Кривые охлаждения трубчатой печи

Из рисунка видно, что кривые охлаждения почти совпадают. Это позволяет сделать вывод, что электромагнитное поле фактически не влияет на показания датчика – термопары.

Для предварительного установления присутствия эффекта механоактивации обрабатываемых в АВС порошковых материалов, был проведен опыт, в котором термогравиметрическим методом исследовали активность к окислению образца микроного порошка W, прошедшего 5 минутную обработку в АВС по сравнению с обычным образцом,

т.е. не активированным (рисунок 2.7). Опыт показал, что активация порошка в ABC приводит к снижению температуры окисления от W до оксида  $WO_2$  на 30 °С и от оксида  $WO_2$  до  $WO_3$  на 20 °С. Таким образом подтверждается присутствие эффекта механоактивации материалов при их обработке в ABC.



а – без активации; б – с активацией в ABC

Рисунок 2.7 – ТГ-кривые окисления образцов порошка вольфрама

В качестве ферромагнитных частиц, создающих вихревой слой были использованы стальные иглы длиной от 15 до 20 мм, диаметром от 0,6 до 1,2 мм. Для достижения максимальной эффективности использования вихревого слоя в рабочей зоне, на основе расчета размеров реактора и коэффициента заполнения его объема, в экспериментах при одной загрузке масса обрабатываемого материала составляет 15-20 грамм, а масса ферромагнитных рабочих частиц составила 60-80 грамм, соответственно. Скорость вращения магнитного поля в реакторе составляет 3200 об./мин.

#### 2.1.1.2 Турбулентный смеситель «TURBULA C2.0»

Помимо использования ABC, для обработки порошковых материалов в работе также применяется турбулентный смеситель «TURBULA C2.0» (Вибротехник, Россия). Основные элементы смесителя представляют собой: металлическая чаша с крышкой, корзина-держатель, мотор-редуктор, основной корпус, прозрачный кожух и панель управления (рисунок 2.8). Компоненты порошков смешиваются в чаше смесителя, которая может совершать сложные пространственные движения [114].

Принцип работы смесителя «TURBULA C2.0» заключается в следующем: при питании сетью и установке определенной программы мотор-редуктор приводит валы во вращение,

которые, в свою очередь, приводят корзину с чашей в сложное пространственное движение. В вращающейся чаше будет происходить смешивание компонентов порошков.

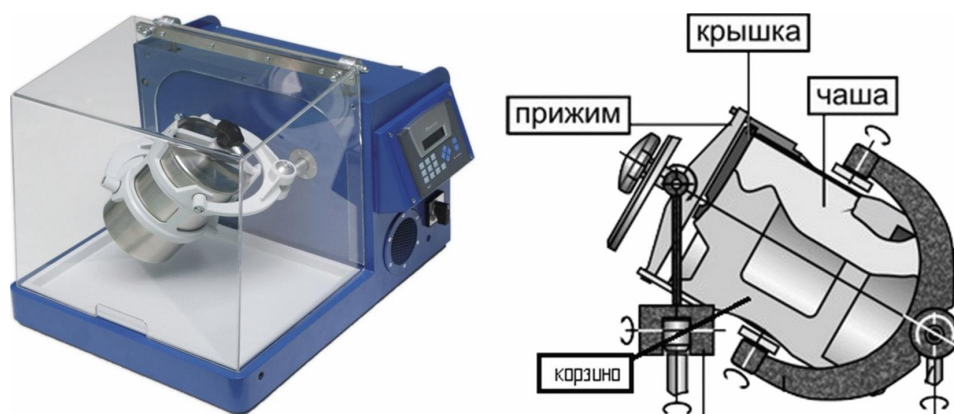


Рисунок 2.8 – Турблентный смеситель «TURBULA C2.0» [114]

## 2.1.2 Оборудование и методика исследования свойств материалов

### 2.1.2.1 Методы определения плотности и текучести образцов

Определение пикнометрической плотности порошковых и спеченных образцов проводили с помощью гелиевого пикнометра Ultrapycnometer 1000 (Quantachrome, США). Прибор применяется для определения объема и истинной плотности различных порошковых и твердо компактных материалов. Принцип работы пикнометра заложен на законе Бойля-Мариотта - определении объема материалов путем вытеснения газов.

Насыпная плотность порошковых образцов в данной работе определяется с помощью волюмометра Скотта по ГОСТ 19440-94 [134].

Текучесть порошков представляет собой их способность вытекать из отверстия при определенной скорости. Текучесть порошковых образцов в работе измеряется в соответствии с ГОСТ 20899-75 [135] и выражают длительностью (в секундах), за которое 50 г порошка полностью проходит калиброванное отверстие диаметром 2,54 мм конусной воронки.

### 2.1.2.2 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США), представляющего собой специальный аналитический прибор, сочетающий дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и

термогравиметрический (ТГ) анализ. На рисунке 2.9 представлены внешний вид и схема рабочей области термоанализатор SDT Q600.

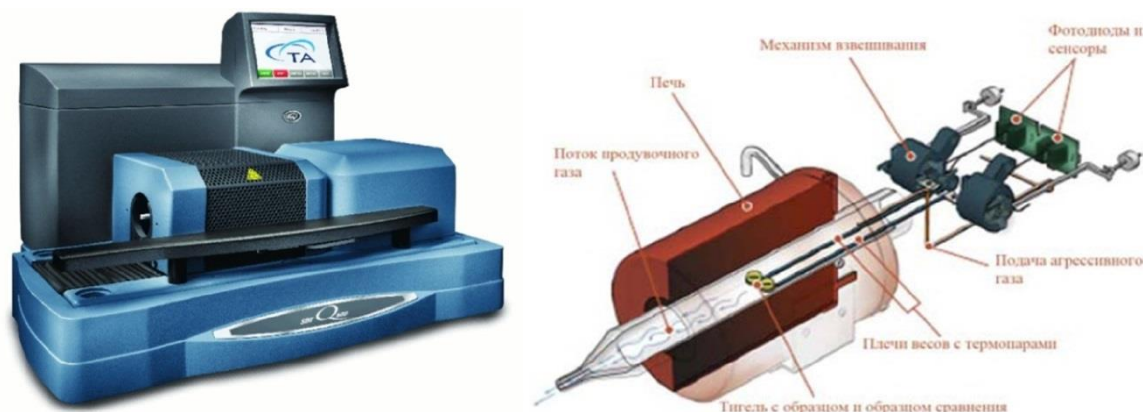


Рисунок 2.9 – Термоанализатор SDT Q600 и схема его рабочей области

Диапазон рабочих температур прибора составляет от комнатной до 1500 °С. Установка обладает чувствительностью  $\pm 0,01$  мкг по массе и  $\pm 0,5$  °С по температуре.

#### 2.1.2.3 Измерение удельной поверхности образцов

Измерение величины удельной поверхности порошковых образцов  $S_{уд}$  проводилось на установке NOVA 1200 (Quantachrome instruments, США), методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Прибор позволяет определить величину  $S_{уд}$  образцов в диапазоне от 0,01 до свыше 2000 м<sup>2</sup>/г.

По данным измерений удельной поверхности подсчитывали средний размер частиц, составляющих образец по формуле:

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}, \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – пикнометрическая плотность исследуемого вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $D_{cp}$  – средний размер частиц, м;  $S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/кг.

#### 2.1.2.4 Рентгеновский фазовый анализ и микронзондовый микроскопический рентгено-флуоресцентный анализ

Качественный и количественный фазовый анализ порошковых образцов определяли с помощью дифрактометра «Дифрей-101» (Научные приборы, г.Санкт-Петербург).

Качественный фазовый анализ проведен по стандартной методике, то есть идентификация вещества в смеси осуществляется по набору его межплоскостных расстояний  $d$ . Для этого из рентгенограмм, согласно закону Вульфа-Брэгга, проводится определение углов отражения  $\theta$  и межплоскостных расстояний по следующему уравнению:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}, \quad (2.2)$$

где  $n$  – порядок отражения;  $d$  – межплоскостное расстояние, м;  $\lambda$  – длина волны используемого излучения, м;  $\theta$  – угол дифракции, в градусах.

Рентгеновский количественный фазовый анализ проводился программным методом при помощи ASTM. Он основан на определении интенсивности линий исследуемых фаз и сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой или с интенсивностью линий эталонного образца, (метод подмешивания эталона или метод независимого эталона). Погрешность определения содержания той или иной фазы составляла 5 %.

Средний размер ОКР вычисляли по формуле Селякова–Шерпера [136]:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \vartheta}, \quad (2.3)$$

где  $\beta$  – истинное физическое уширение линии исследуемого образца, вычисляемое методом аппроксимации и Фурье-анализа, в радианах.

Анализ степени однородности распределения элементов полидисперсных систем в образцах компактных материалов проводился с использованием микронного рентгенофлуоресцентного анализатора «РАМ-30μ». Анализатор «РАМ-30μ» предназначен для исследования объектов методами оптической микроскопии, рентгенографии и локального рентгенофлуоресцентного элементного микроанализа с возможностью элементного картирования. Прибор позволяет осуществлять элементное картирование образца с площади 50 на 50 мм, площадь отпечатка рентгеновского луча при этом составляет 30 мкм, диапазон напряжений 15 – 45 кВ. Используемое излучение - Mo Kα.

#### 2.1.2.5 Электронно – микроскопический анализ

Исследования морфологии и формы частиц порошковых образцов были проведены с помощью растрового и просвечивающего электронных микроскопов (SEM-TEM, JEOL,

Япония), сканирующих электронных микроскопов TM-1000 (HITACHI, Япония) и Tescan Vega 3 (TESCAN, Чехия).

Микроструктуры образцов в компактном состоянии проводились на оптическом микроскопе Axio Observer D1m (Carl Zeiss, Germany). Структура изломов образцов после разрушения была исследована с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3.

#### 2.1.2.6 Методика формования и спекания исследуемых образцов

*Статическое холодное прессование (СХП).* Статическое холодное прессование осуществляли на гидравлическом прессе 2ПГ-125 в лабораторных пресс-формах. Заготовки призматической формы прессовали в пресс-форме, состоящей из обоймы, двух полуматриц, пуансона, вставки, изготовленных из сталей У8, У10А, при давлении 400-1000 МПа. В качестве смазки при СХП использовали стеарат цинка, который наносили на рабочие поверхности пресс-формы. Призматические заготовки после СХП имели размеры основания 42.4×6.1 мм (длина × ширина).

*Искро-плазменное спекание (ИПС).* Это метод спекания, основанный на спекании порошковых материалов под давлением и высокотемпературной короткоживущей искровой плазмой, которая возникает между частицами спекаемого материала от электрического разряда, генерируемого большим импульсным током.

Образцы получали на установке ИПС (Labox 650, SinterLand, Япония), внешний вид которого представлен на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Установка искро-плазменного спекания – Labox 650



Для проведения ИПС помещали в цилиндрическую графитовую прессформу, также между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,2 мм. Давление прессования варьировалось от 50 МПа. Через образец и прессформу импульсами пропускали постоянный ток (500 – 2500 А). Скорость нагрева варьировалась в пределах 100 °С/мин, температура спекания 600 – 2000 °С.

Температуру спекания возможно измерять с помощью термопары и радиационного пирометра. Пирометр направляли на специальное отверстие в матрице (диаметр 2 мм, глубина 4,5 мм), которое позволяло фиксировать температуру спекания.

*Свободное спекание.* Свободное спекание образцов проведено с помощью автоматической вакуумной печи ВМС-22-10.5.

#### 2.1.2.7 Дилатометрический анализ

Дилатометрический анализ образцов был проведен с помощью высокотемпературного дилатометра «NETZSCH DIL 402 C» (NETZSCH, Германия). Испытание образцов можно проводить как в вакууме, так и на воздухе и в атмосфере инертных газов. Диапазон рабочих температур от комнатной до 1500 °С. Скорость нагрева и охлаждения варьируется от 0.01 К/мин до 50 К/мин. Величина разрешения  $\Delta l$  составляет 0,125 нм. Дилатометр DIL 402 C характерен высокой воспроизводимостью, надежностью и стабильностью для измерений в допустимом температурном диапазоне.

#### 2.1.2.8 Определение объемной усадки, механических свойств образцов

Величина объемной усадки образцов  $\xi$  (%) была определена путем измерения их линейных размеров до и после спекания с помощью электронного микрометра. Величина  $\xi$  вычисляется по формуле:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V^*}{V}, \quad (2.4)$$

$$\xi = \frac{\Delta V}{V} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где  $V$  – объем спрессованного образца до спекания, (мм<sup>3</sup>);  $V^*$  – объем спеченного образца, (мм<sup>3</sup>);  $V = l \cdot d \cdot h$  (длина x ширина x высота).



Твердость образцов измеряли по шкале Роквелла (HRB) с помощью твердомера Rockwell TP 5006M (Точприбор, Россия) в соответствии с ГОСТ 9013-59 [137]. Микротвердость образцов определяли с помощью микротвердомера Tukon TM 1102, (Wilson hardness, Buehler, США) в соответствии с ГОСТ 9450-76 [138].

Измерение прочности на изгиб спеченных образцов проводили на универсальной испытательной машине LF 100 kN (Walter + Bai AG, Швейцария) в соответствии с ГОСТ 14019-80 [139]. Схема испытаний образцов на изгиб представлена на рисунке 2.11.

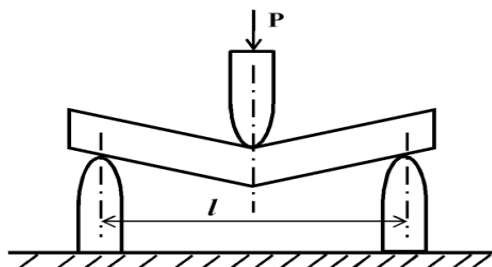


Рисунок 2.11 – Схема испытаний образцов на изгиб

Предел прочности при изгибе вычисляется по формуле:

$$\sigma_{\text{и}} = \frac{3 \cdot P_{\text{max}} \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.6)$$

где  $\sigma_{\text{и}}$  – предел прочности при изгибе, МПа;  $P_{\text{max}}$  – наибольшая нагрузка на образец, Н;  $l$  – расстояние между опорами, мм;  $b$  – ширина образца, мм;  $h$  – высота образца, мм.

### 2.1.3 Методы расчета кинетических параметров процессов водородного восстановления образцов

Расчет кинетических параметров процессов восстановления в неизотермических условиях был проведен разностно – дифференциальным методом по модели Фримена-Кэрола, используя данные ТГ- анализа и уравнения неизотермической кинетики [59]. Основное уравнение неизотермической кинетики имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} \cdot f'(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right), \quad (2.7)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, в долях;  $T$  – температура, К;  $A$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;  $b = dT/d\tau$ , К/с;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  –

универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $f'(\alpha)$  – функция зависимости скорости реакции от степени превращения;  $f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , где  $n$  – порядок реакции.

Чаще всего, выражение (2.7) применяется в логарифмической форме при нескольких температурах:

$$\ln\left(b \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_i} = \ln A + n \cdot \ln(1 - \alpha)_{T_i} - \frac{E}{R \cdot T_i}. \quad (2.8)$$

Дифференциальная разность может быть записана как:

$$\frac{\Delta \ln(b \cdot \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1 - \alpha)} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1 - \alpha)}, \quad (2.9)$$

Тогда в координатах:  $y = \frac{\Delta \ln(b \cdot \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1 - \alpha)}$ ,  $x = \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1 - \alpha)}$  наклон отрезка пропорционален величине  $E$ , а его пересечение с осью ординат дает значение  $n$ . Преимуществом метода является то, что не требуется предварительное определение функции  $f'(\alpha)$ , а также его достаточная простота.

Расчет энергии активации процессов восстановления в изотермических условиях основан на уравнении Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right), \quad (2.10)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, м/с;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль.

Уравнение Аррениуса можно переписать в следующем виде:

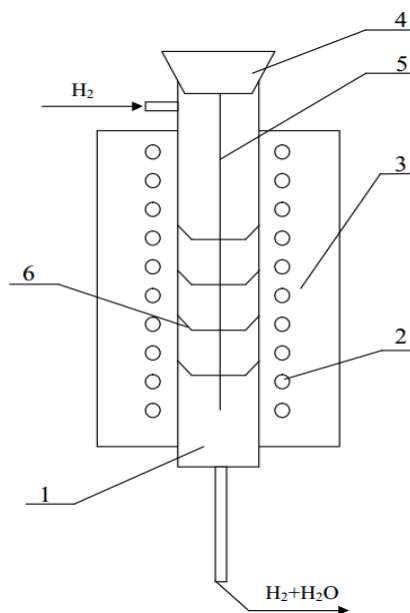
$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A, \quad (2.11)$$

По экспериментальным данным, построив график зависимости  $\ln k - 1/T$  определяли значение энергии активации по тангенсу угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки.

#### 2.1.4 Расчет технических характеристик установки вертикальной печи для получения нанопорошков металлов Fe, Co, Ni в тонких слоях

Суть разработки установки вертикальной печи заключается в увеличении эффективности использования пространства печи для восстановления. Вертикальная печь имеет меньшие габариты по сравнению с аналогами в горизонтальном исполнении. В состав модулей установки входят: нагревательная печь, регулирующий автотрансформатор (АТР), блок контроля подачи напряжения на нагревательные элементы, генератор водорода, система осушки, кварцевый реактор, анализатор влажности, система пассивации, необходимая для дальнейшего использования полученного нанопорошка на воздухе.

Схема вертикальной конструкции печи представлена на рисунке 2.12. Максимальная температура, которую может обеспечить печь составляет 600 °С.



1 – Кварцевый реактор; 2 – нагреватель; 3 – теплоизоляция; 4 – пробка; 5 – держатель;  
6 – система тарелок.

Рисунок 2.12 – Схема вертикальной печи для получения НП железа

В качестве реактора была выбрана кварцевая трубка длиной один метр и диаметром 80 мм. Восстановление НП металлов осуществлялось на металлических тарелках в форме шестигранника, вырезанных из листа низкоуглеродистой стали толщиной 0,5 мм, площадь

одной тарелки составляла  $3103 \text{ мм}^2$ . Система тиглей крепится к основанию пробки с помощью металлического держателя, образуя единую сборную конструкцию, значительно упрощающую процесс загрузки и разгрузки печи. Учитывая габаритные значения выбранного реактора, были определены геометрические размеры внутренней зоны печи: высота 800 мм, а внутренний диаметр 90 мм.

Материалом для нагревательного элемента была выбрана нихромовая проволока марки Х20Н80. Материалом футеровки, обеспечивающим теплоизоляционные свойства печи, была выбрана каолиновая вата. Неравномерность распределения температурного поля внутри печи может оказывать отрицательное влияние на свойства конечного продукта: уменьшение удельной поверхности, увеличение разброса распределения частиц по размерам. С целью увеличения длины рабочей зоны и снижения температурного градиента внутри печи, была выбрана трехсекционная модель печи. На рисунке 2.13 представлен пример температурного профиля печи при заданной температуре  $400^\circ\text{C}$  в центре рабочей зоны.

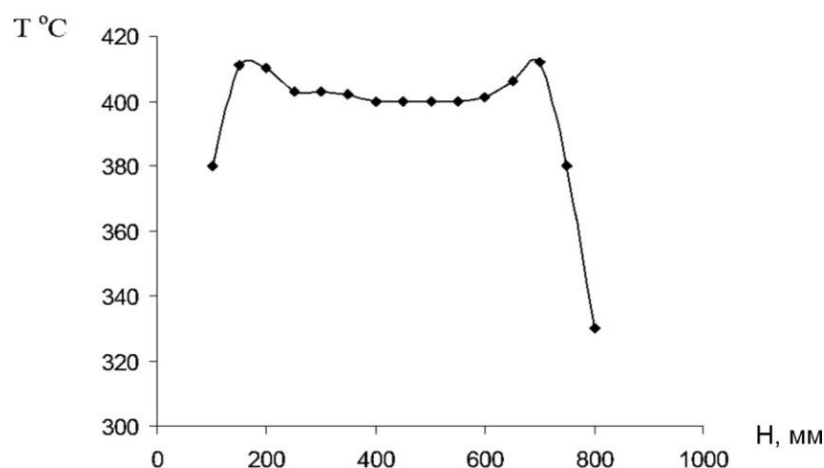


Рисунок 2.13 – Температурный профиль печи при заданной температуре  $400^\circ\text{C}$  в центре рабочей зоны

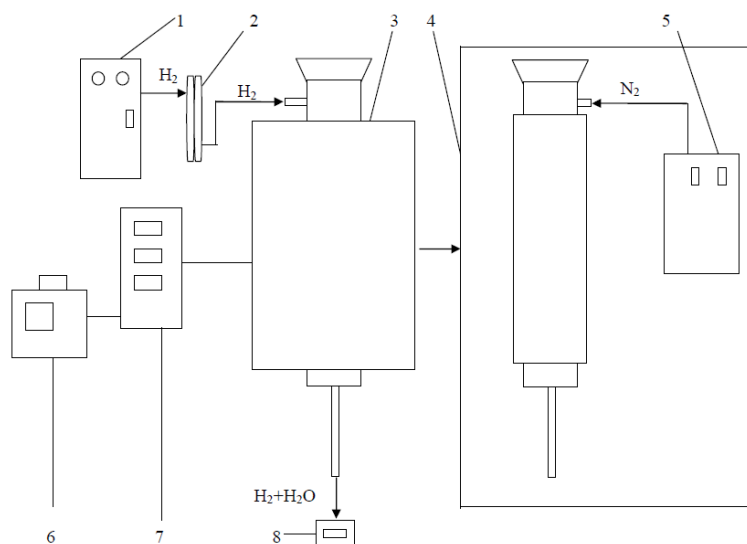
График показывает, что длина рабочей зоны составляет 300 мм. В таблице 2.1 приведены значения основных параметров печи.

Таблица 2.1 – Основные технические параметры печи

Длина нагревателя, $L_n$ , м	Диаметр нагревателя, $d_n$ , мм	Мощность печи, $P$ , кВт	Внутренний диаметр печи, $d_{вн}$ , мм	Наружный диаметр печи, $d_{нар}$ , мм	Длина рабочей зоны, $l$ , мм
32,2	2	3,5	90	310	300

По результатам расчета мощности, был подобран авторегулируемый трансформатор TDGC5-2, мощность которого составляет 5 кВт. Для поддержания заданного значения температуры внутри рабочей зоны печи использовали блок контроля подачи напряжения, который состоит из 3 терморегуляторов ТРМ1, соединенные параллельно между собой.

На рисунке 2.14 представлена схема установки для получения НП металлов водородным восстановлением при вертикальном расположении печи.



1 – генератор водорода; 2 – система осушки водорода; 3 – печь с реактором; 4 – участок пассивации; 5 – генератор азота; 6 – АТР; 7 – блок контроля подачи напряжения; 8 – анализатор влажности.

Рисунок 2.14 – Схема установки получения НП металлов с вертикальной печью

Время полного восстановления образцов определяется с помощью анализатора влажности ИВА-6А, при этом когда влажность выходного потока газа становится равной величине влажности входного водорода (не более 1 %), то образец полностью восстановлен.

#### 2.1.5 Методика проведения экспериментов по восстановлению наноразмерных оксидов металлов водородом в изотермии

Перед проведением экспериментов по восстановлению, с целью удаления остаточной адсорбированной влаги образцы оксидов металлов предварительно были выдержаны в муфельной печи при 105 °С в течение 2 часов.

В работе был использован водород с относительной влажностью не более 1 %, полученный с помощью генератора водорода «САМ-1», который имеет производительность 80 л/час. Водород осушался осушительной системой с силикагелем.

В данной работе все эксперименты по восстановлению оксидных образцов водородом в изотермии выполнили по термическому режиму, описанному следующей схемой (рисунок 2.15).

Сначала откачивали реактор до среднего вакуума ( $P = 10^3$  Па), затем проводили нагрев образцов с определенной скоростью до необходимой температуры эксперимента  $T_{эк}$ . Пропускали водород и выдерживали при  $T_{эк}$  в течение нужного времени  $\Delta\tau$  для данного опыта. Потом, закрывая реактор, прекращали ток водорода и охлаждали до комнатной температуры  $T_k$ . После этого впускали в реактор ток азота из сосуда Дюара с жидким азотом для пассивации продуктов восстановления в течение 4-8 часов.

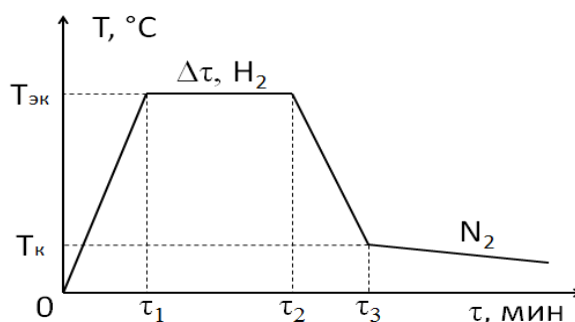


Рисунок 2.15 – Термический режим для экспериментов по восстановлению оксидных образцов водородом в изотермии

Кинетические кривые процессов восстановления образцов оксидов металлов  $\alpha = f(\tau)$  были получены и подтверждены при использовании данных термогравиметрического, гравиметрического и рентгенофазового анализа. При гравиметрическом методе взвешивание образцов после восстановления проводилось с помощью высокоточных электронных весов марки AND GR-202, Япония, точностью  $10^{-5}$  г. Степень превращения при этом определяется формулой:

$$\alpha = \frac{\Delta m}{\sum m_o}, \quad (2.12)$$

где,  $\Delta m$  – изменение массы образца за время восстановления, г;

$\sum m_o$  – Общее содержание кислорода в исходном образце, г.

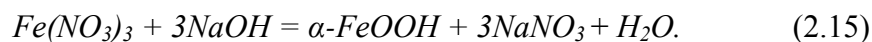
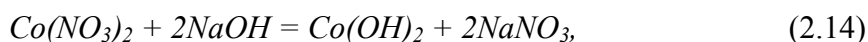
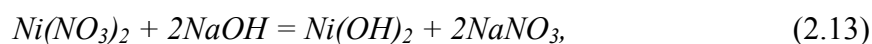
## 2.2 Приготовление кислородсодержащих прекурсоров для получения нанопорошков металлов

### 2.2.1 Методика получения нанопорошков кислородсодержащих соединений

В качестве кислородсодержащих соединений для получения НП металлов триады железа были использованы их наноксиды  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , соответственно. Для этого, вначале были приготовлены гидроксидные прекурсоры  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$

В качестве исходных реагентов для осаждения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$  были использованы их 10 масс. % водные растворы солей нитратов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , которые заранее были приготовлены из гидратных кристаллов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ: 4055-78 ч.д.а),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ: 4528-78 ч.д.а) и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ТУ: 6-09-02-553-96), соответственно. В качестве осадителя был выбран щелочной раствор  $\text{NaOH}$  10 масс. %. Растворителем служила дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора ДЭ-10.

Получение нанодисперсных гидроксидов металлов методом химического осаждения из соответствующих растворов солей нитрата щёлочью проходит по следующим реакциям:



На рисунке 2.16 приведена схема установки для проведения химического осаждения.

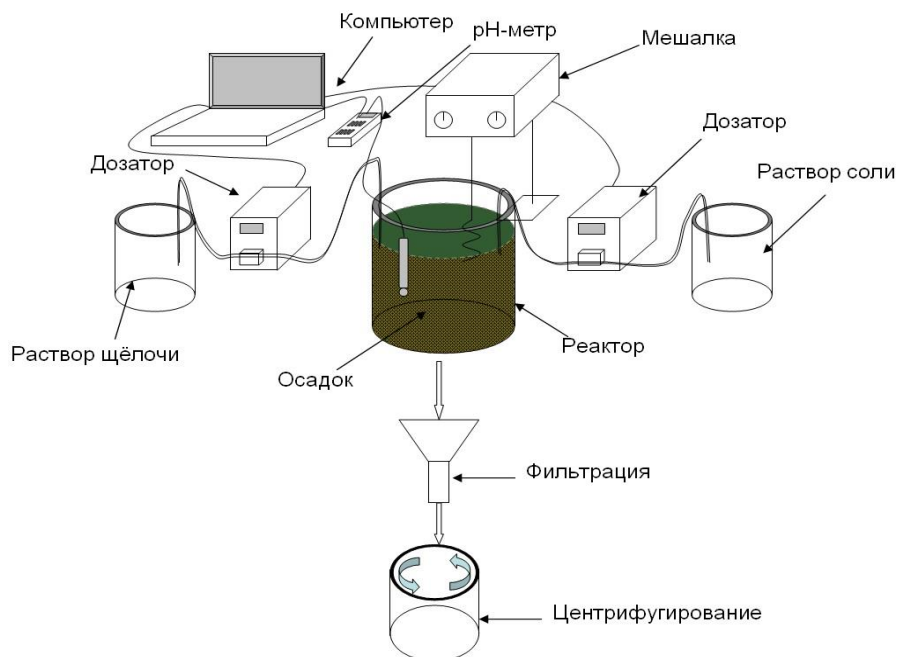


Рисунок 2.16 – Общая схема установки для получения НП химическим осаждением

Осаждение  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$  проводили путём дозированной подачи растворов соли и щелочи при непрерывном перемешивании и контроле кислотности и температуры, при  $\text{pH} = 9$  для  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{pH} = 11$  для  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Температуру реактора во время осаждения держали при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Контроль кислотности растворов осуществляли рН-метром марки “ЭКСПЕРТ-001”. Регулирование рН и температуры раствора позволяет получать высокие скорости зародышеобразования и обеспечивать формирование высокодисперсного гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Промывку и фильтрацию полученных осадков гидроксидов металлов проводили дистиллированной водой с помощью центрифуги, затем осадок сушили при температуре  $45^\circ\text{C}$  в течение 72 часов. После этого проводили измельчение высушенных гидроксидов железа, никеля, кобальта в мельнице «Fritsch – Pulverisette 2».

## 2.2.2 Анализ свойств полученных нанопорошков кислородсодержащих соединений

### 2.2.2.1 Анализ свойств гидроксидных прекурсоров металлов

На рисунке 2.17 представлены микрофотографии и рентгенограммы полученных образцов НП гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Показано, что наночастицы гидроксида никеля образуют хлопья и агрегаты размером от десятков до сотен нм. Удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) образца нанопорошка  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  составляет  $68,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру наночастиц  $21,3 \text{ нм}$ . Рентгенограмма НП  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  выявляет, что в образце содержится только фаза  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Наночастицы  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в основном обладают игольчатой формой. Присутствуют в образце также фракции округлых частиц. Величина удельной поверхности НП  $\text{Co}(\text{OH})_2$  составляет  $31,7 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно, значение среднего размера полученных наночастиц  $D_{\text{ср}} = 53 \text{ нм}$ . Рентгенограмма образца НП  $\text{Co}(\text{OH})_2$  показывает, что порошок содержит только частицы гидроксидной фазы. Образец НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  состоит из частиц, формирующихся в виде тонких вытянутых чешуек. Результат измерения удельной поверхности образца дает значение  $S_{\text{уд}}$  равное  $49,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно, величину среднего размера наночастиц  $D_{\text{ср}} = 35 \text{ нм}$ . Рентгенограмма образца гидроксида железа подтверждает его однофазный состав: полученный порошок состоит только из частиц гидроксидной фазы  $\alpha\text{-FeOOH}$ .



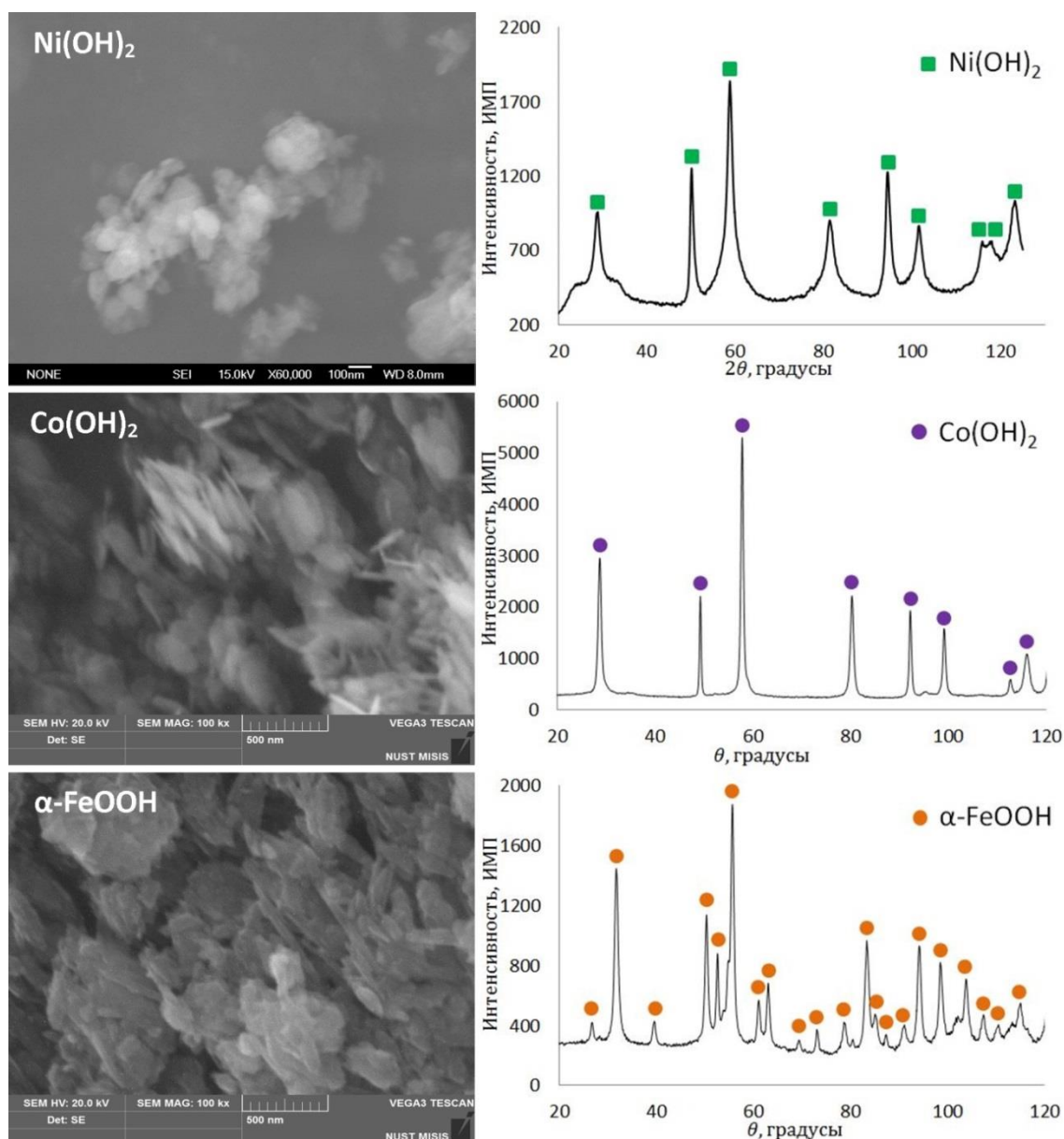
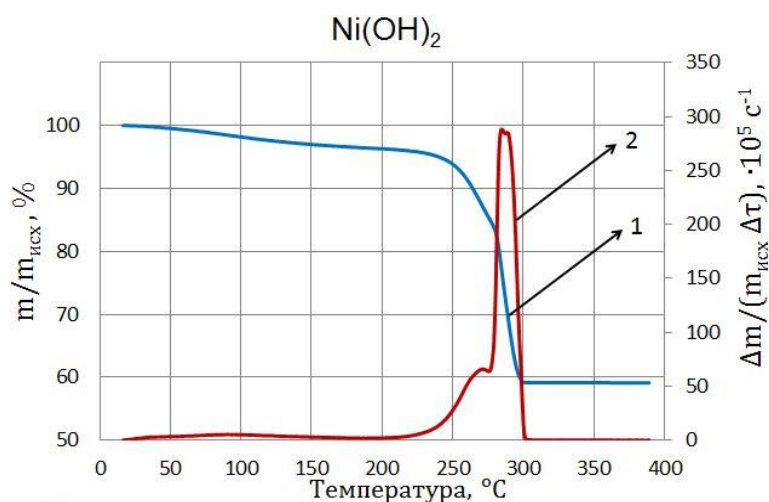


Рисунок 2.17 – Микрофотография и рентенограмма полученных НП гидроксидов

Для установления оптимальных условий проведения процессов восстановления полученные образцы НП гидроксидов были исследованы термогравиметрическим (ТГ) методом в токе водорода со скоростью нагрева 10 градусов в минуту. На рисунке 2.18 представлен график ТГ-кривых при нагреве нанодисперсного  $\text{Ni(OH)}_2$  в токе водорода.

Полученные ТГ-кривые показывают, что процесс проходит в три этапа. Первый этап протекает в интервале температур от 25 до 150 °С, в котором происходит удаление адсорбированной влаги в количестве 3,5 массовых долей, %. Далее по реакции (45) протекает процесс дегидратации (термического разложения) гидроксида никеля до оксида никеля  $\text{NiO}$  в интервале температур от 210 до 280 °С. Максимальная удельная скорость процесса наблюдается при температуре 270 °С и её величина составила  $65,9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .



1 – относительное изменение массы; 2 – удельная скорость изменения массы

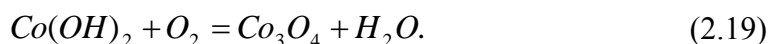
Рисунок 2.18 – ТГ-кривые восстановления НП  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в атмосфере водорода

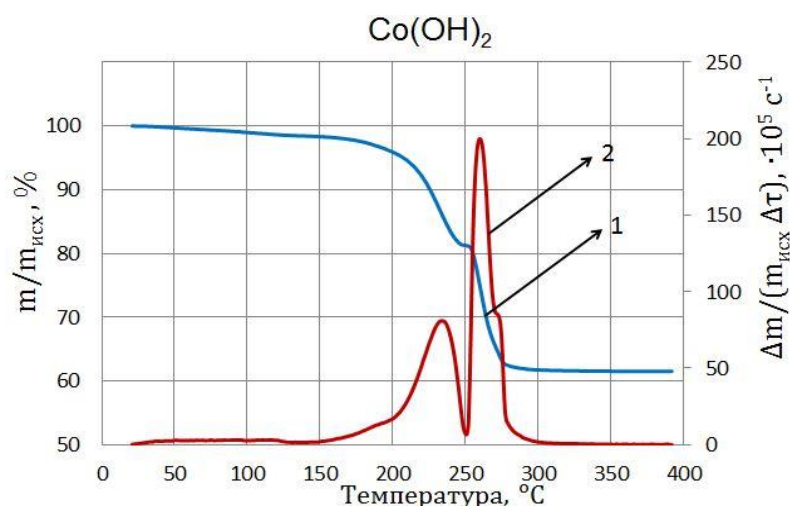
Следующий пик характеризует процесс восстановления оксида  $\text{NiO}$  до металлического  $\text{Ni}$  (2.17). Процесс проходит в интервале температур 280 - 305 °С. Максимальная удельная скорость зафиксирована при температуре 285 °С, ее значение составило  $288,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .



Согласно расчетам разностно – дифференциального метода величина кажущейся энергии активации процесса восстановления  $\text{NiO}$  составила 54 кДж/моль.

На рисунке 2.19 приведены ТГ-кривые при нагреве образца НП  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в токе  $\text{H}_2$ . Установлено, что процесс восстановления  $\text{Co}(\text{OH})_2$  протекает в четыре этапа. Первому этапу отвечает удаление адсорбированной влаги в интервале температур от 25 до 130 °С с максимальной скоростью  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  при 75 °С. В втором этапе идет процесс термического разложения  $\text{Co}(\text{OH})_2$  на оксиды в интервале 150 – 250 °С, при котором наблюдается наложение двух пиков, соответствующих протеканию двух реакций (2.18), (2.19). Реакция (2.19) связана с присутствием некоторого количества  $\text{O}_2$  в составе подаваемого  $\text{H}_2$ .





1 – относительное изменение массы; 2 – удельная скорость изменения массы

Рисунок 2.19 – ТГ кривые восстановления НП  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в атмосфере водорода

Третий этап соответствует восстановлению оксида кобальта (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до оксида кобальта (II)  $\text{CoO}$  (2.20) в интервале 250 до 270 °C с максимальной скоростью  $199,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , зафиксированной при 260 °C. Последний этап представляет собой процесс восстановления оксида  $\text{CoO}$  до металлического кобальта (2.21), происходящий в температурном интервале 270 – 300 °C. Максимум скорости наблюдается при 270 °C и составляет  $87,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

Следует отметить, что третий и четвертый этапы восстановления существенно перекрываются, т.е. восстановление  $\text{CoO}$  до металлического кобальта протекает сразу после образования его первых кристаллов из оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



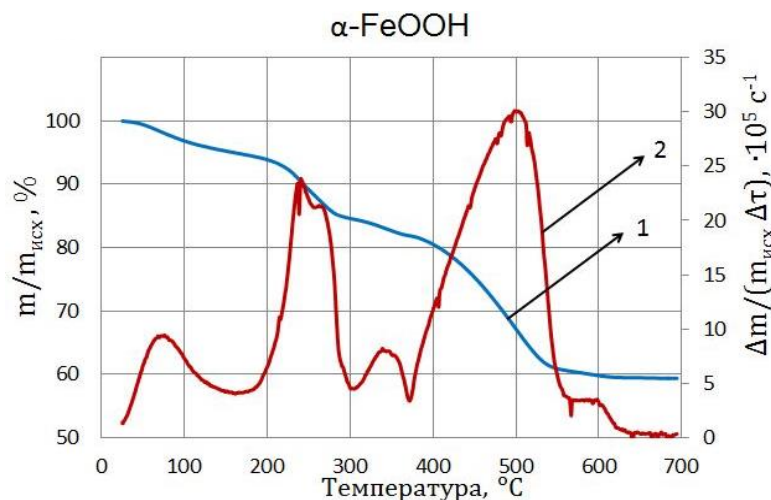
Расчет величины кажущейся энергии активации процесса восстановления  $\text{CoO}$  дифференциально-разностным методом дает значение  $E = 69 \text{ кДж/моль}$ .

На рисунке 2.20 представлен график ТГ-кривых при линейном нагреве НП  $\alpha\text{-FeOOH}$  в токе водорода. Анализ полученных ТГ-кривых показал, что процесс протекает в четыре этапа. На первом этапе образец – нанопорошок  $\alpha\text{-FeOOH}$  теряет адсорбированную влагу в количестве 4,8 масс. %. Первый этап проходит при температурах от 25 до 150 °C.

Второй этап отвечает процессу термического разложения  $\alpha\text{-FeOOH}$  в интервале температур 150-300 °C по реакции (2.22).



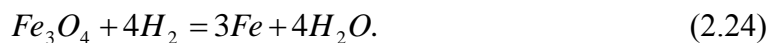
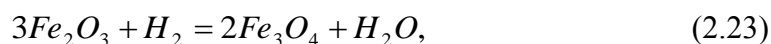
Максимальная удельная скорость процесса достигнута при температуре 240 °С и составила  $23,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .



1 – относительное изменение массы; 2 – удельная скорость изменения массы

Рисунок 2.20 – ТГ-кривые восстановления НП α-FeOOH в атмосфере водорода

Третий этап соответствует протеканию процесса восстановления  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в интервале температур 300 – 375 °С по реакции (2.23). Удельная скорость процесса достигает максимума  $8,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при 340 °С. В четвертом этапе происходит процесс восстановления магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до Fe в интервале температур 375 – 580 °С согласно реакции (2.24).



Величина максимальной удельной скорости процесса восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до Fe составила  $30,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при температуре 500 °С. Кажущаяся энергия активации процесса восстановления магнетита до железа составила 72 кДж/моль.

В таблице 2.2 приведены результаты расчета ТГ-кривых процессов водородного восстановления НП гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и α-FeOOH.

Таблица 2.2 – Результаты расчета ТГ кривых восстановления  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$

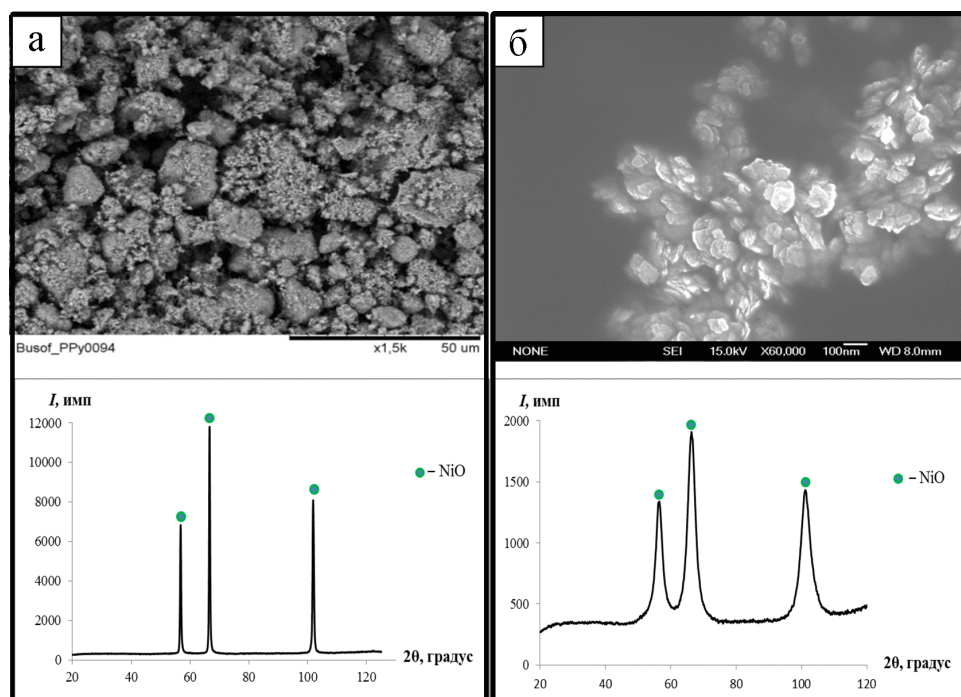
Образец	$\Delta T$ , °C	Первый этап			Второй этап			Третий этап			Четвертый этап		
		$\Delta T_1$ , °C	$T_{m1}$ , °C	$V_{m1} \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta T_2$ , °C	$T_{m2}$ , °C	$V_{m2} \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta T_1$ , °C	$T_{m1}$ , °C	$V_{m1} \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta T_2$ , °C	$T_{m2}$ , °C	$V_{m2} \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	25-305	25-150	90	5,3	210-280	270	65,9	280-305	285	288,2	-	-	-
$\text{Co}(\text{OH})_2$	25-300	25-130	75	3,1	150-250	230	78,8	250-270	260	199,7	270-300	270	87,3
$\alpha\text{-FeOOH}$	25-580	25-150	75	9,4	150-300	240	23,8	300-375	340	8,1	375-580	500	30,0
<p>Примечания</p> <p><math>\Delta T</math> – интервал протекания процесса, °C;</p> <p><math>\Delta T_1</math>, <math>\Delta T_2</math> – температурный интервал протекания первого и второго этапов, соответственно, °C;</p> <p><math>T_{m1}</math>, <math>T_{m2}</math> – температура максимальной удельной скорости первого и второго этапов, соответственно, °C;</p> <p><math>V_{m1}</math>, <math>V_{m2}</math> – максимальная удельная скорость первого и второго этапов, соответственно, °C</p>													

На основе данных ТГ-анализа полученные образцы гидроксидных соединений  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  прокаливали в трубчатой печи в атмосфере воздуха при 250 °С в течение 2 часов, в результате были получены нанопорошки оксидов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  соответственно. НП магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  был получен водородным восстановлением  $\alpha\text{-FeOOH}$  при 325 °С при выдержке 2 часов.

#### 2.2.2.2 Анализ свойств нанопорошков оксидных соединений

Для сравнения кинетики восстановления нанодисперсного оксида никеля с микронным порошком было проведено восстановление микрочастиц при 280 °С. В качестве микрокристаллического  $\text{NiO}$  использовали порошок производства Уральского завода химреактивов МРТУ 6-09-6600-70. На рисунке 2.21 представлены микрофотографии и рентгенограммы исходных порошков оксида никеля.

Анализ микрофотографий образцов показывает, что наночастицы  $\text{NiO}$  формируются в виде тонких плоских чешуек, имеющих характерные размеры до 100 нм с толщиной до 10 нм. Микронный порошок  $\text{NiO}$  состоит из агрегатов с большим распределением по размерам (0,5 – 25 мкм). Удельная поверхность нанодисперсного и микронного  $\text{NiO}$  составляет 145,2 и 6,0 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Рентгенограммы показывают, что в исходных образцах содержится только фаза  $\text{NiO}$ . Уширение пиков НП  $\text{NiO}$  обусловлено его высокой дисперсностью.



*а* – микронный  $\text{NiO}$ ; *б* – нанодисперсный  $\text{NiO}$

Рисунок 2.21 – Микрофотографии и рентгенограммы исходных порошков  $\text{NiO}$



На рисунке 2.22 показаны микрофотография и рентгенограмма полученного НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

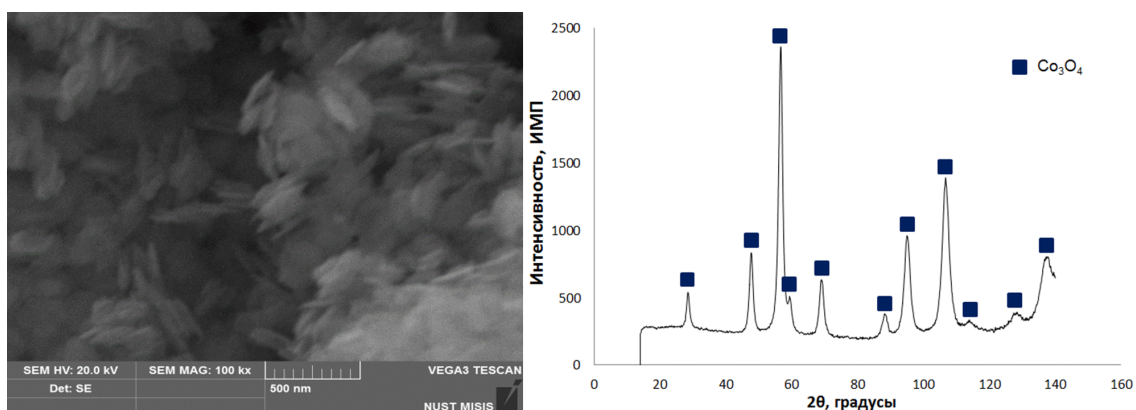


Рисунок 2.22 – Микрофотография и рентгенограмма полученного НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Микрофотография образца показывает, что НП оксида кобальта в основном состоит из агрегатов вытянутой овоидной и игольчатой формы размером порядка десятков нм по диаметру и до 300 нм по длине. В порошке присутствуют также округлые частицы размером до 100 нм, которые предпочтительно собираются в виде агрегатов. Величина удельной поверхности НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  составила  $82,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру  $D_{\text{ср}} = 12 \text{ нм}$ . Рентгенограмма образца показывает, что он содержит чистую оксидную фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На рисунке 2.23 показан микрофотография и рентгенограмма образца НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

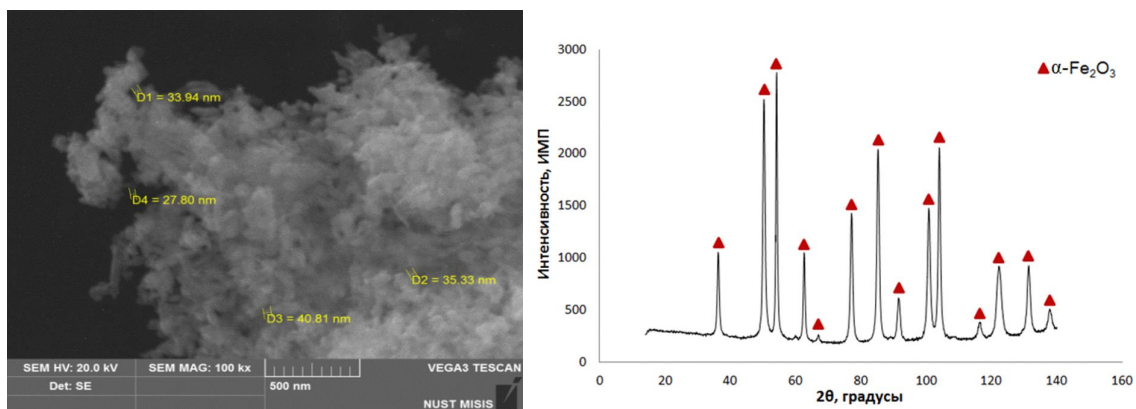


Рисунок 2.23 – Микрофотография и рентгенограмма полученного НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Анализ микрофотографии НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  выявляет, что полученный образец состоит из мелкодисперсных наночастиц палочковидной и округлой формы средним размером до 50 нм. Удельная поверхность НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составляет  $25,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно, средний размер его частиц  $D_{\text{ср}}$  равен 44 нм. Рентгеновский анализ подтверждает однофазный состав образца, в нем содержится только оксидная фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 2.24 показаны микрофотографии и рентгенограмма образца НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Микрофотография образца показывает, что НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> состоит из частиц округлой формы, которые склонны к образованию хлопьев. Величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и среднего размера ( $D_{ср}$ ) образца НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляют 21,7 м<sup>2</sup>/г и 53 нм, соответственно. Полученная рентгенограмма показывает, что в образце содержится чистая фаза магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

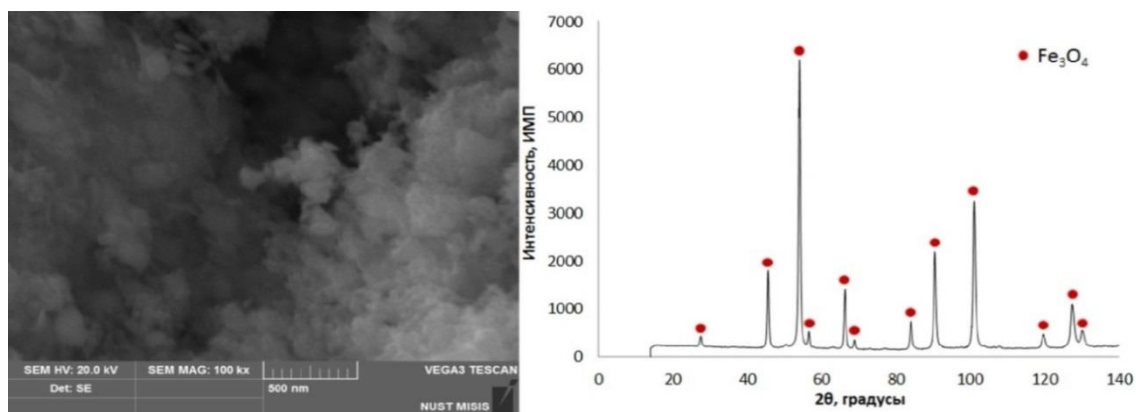


Рисунок 2.24 – Микрофотография и рентгенограмма полученного НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 2.2.3 Приготовление исходных шихт при наномодифицировании порошковых материалов на основе W и Fe

НП металлов – модификаторов, полученные химико-металлургическим методом, были использованы для изучения влияния эффекта наномодифицирования на процесс спекания и свойства порошковых материалов на основе W и Fe. В качестве прекурсора для синтеза НП W был получен НП гидроксида вольфрама (вольфрамовой кислоты) WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> методом химического осаждения. Основные свойства НП добавок представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные свойств нанопорошков модификаторов

Вид нанодобавок	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
W	3,2	97
Fe	8,1	94
Ni	7,3	92
Co	7,7	87

В качестве исходных микронных порошков для приготовления порошковых шихт использовали порошки железа марки ПЖР 3.100.30, вольфрама ПВН ТУ48-19-72-92, никеля ПНЭ-1 и кобальта восстановленного. В таблице 2.4 показаны характеристики исходных микронных порошковых материалов.



Таблица 2.4 – характеристики исходных микронных порошковых материалов

Порошок	Марка	Общее содержание примесей, масс. %	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Текучесть, с/50 г
Fe	ПЖР 3.100.30	менее 0,87	менее 100	3,4	< 30
W	ПВН ТУ48-19-72-92	менее 0,11	0,7 – 5	11,2	–
Ni	ПНЭ-1	менее 0,50	менее 50	3,4	–
Co	Восстановленный кобальт	менее 0,32	менее 50	2,7	–

При исследовании процессов наномодифицирования микронных порошков W и Fe исходные порошковые шихты были обработаны в вихревом слое ферромагнитных тел и в турбулентном смесителе. Скорость вращения магнитного поля в АВС составляет 3200 об./мин, скорость вращения камеры турбулентного смесителя равна 60 об./мин. На рисунке 2.25 приведена схема процессов приготовления и исследования образцов.

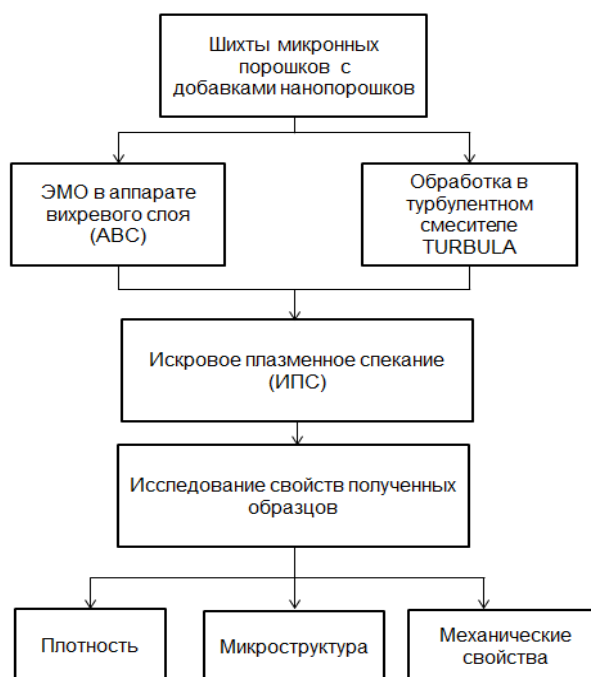


Рисунок 2.25 – Схема приготовления и исследования образцов

Образцы после смешивания спекали при различных температурах методом искроплазменного спекания (ИПС). Полученные образцы после спекания охлаждали до комнатной температуры и исследовали на плотность, микроструктуру и механические свойства.

Для выявления эффекта наномодифицирования порошковой стали Ст45 (состав Fe + 0,5 % C) в качестве добавок были использованы как нанодисперсные, так и микронные порошки металлов (Ni, Co). Технология изготовления образцов состоит из следующих операций: отжиг микроного порошка Fe; приготовление и смешивание компонентов шихты; статическое холодное прессование (СХП); свободное спекание в вакууме (рисунок 2.26).

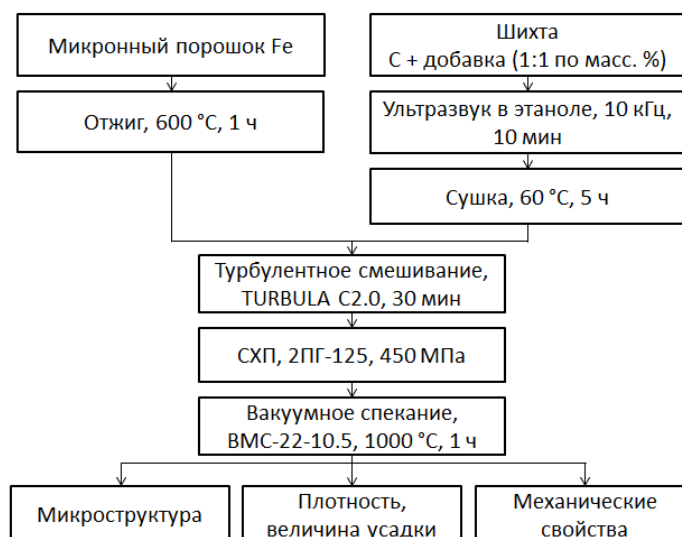


Рисунок 2.26 – Схема процессов приготовления и исследования образцов порошковой стали Ст45

Предварительно был проведен отжиг микроного порошка Fe при температуре 600 °C в течение 1 часа. Это предназначено для уменьшения содержания влаги в порошке, снятия дефектов кристаллической решетки и гомогенизации структуры материала. Поскольку в состав шихты входили нанодисперсные порошки, равномерное размешивание которых является достаточно сложной задачей, поэтому была предложена технология раздельного двухступенчатого смешивания:

+) Стадия первая – смешивание графита с добавкой микро- и нанопорошков металлов (Ni, Co) (в соотношении 1:1 по массе) в среде этанола под действием ультразвука (10 кГц, 10 мин.) с последующей сушкой смеси при 60 °C в течение 5 часов. На данной стадии целью является разрушение агрегатов частиц добавок и графита, получение однородной смеси графит-частицы добавок. Время смешивания – 10 минут.

+) Стадия вторая – перемешивание полученной смеси графит-частицы добавок с железным порошком в турбулентном смесителе. Время смешивания – 40 минут.

В таблице 2.5 приведены состав и некоторые характеристики исходных порошковых шихт образцов. Из таблицы видно, что величина насыпной плотности и текучести порошковых шихт уменьшается при введении добавок порошков металлов Ni и Co.

Таблица 2.5 – Состав и свойства исходных порошковых шихт

№ образца	Состав порошковой шихты	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Текучесть, с
1	Fe+0.5 % C	2,83	38,3
2	Fe+0,5% C + 0,5 % Ni micro	2,64	41,3
3	Fe+0,5% C + 0,5 % Ni nano	2,62	43,6
4	Fe+0,5% C + 0,5 % Co micro	2,64	44,3
5	Fe+0,5% C + 0,5 % Co nano	2,63	44,6

### 2.3 Вывод по второй главе

1) Модернизирована экспериментальная установка для исследования кинетики восстановления оксидных соединений металлов и ЭМО порошковых шихт в условиях вращающегося магнитного поля и вихревого слоя, вызванного вращением рабочих тел.

2) Проведены предварительные эксперименты, анализ выбранных в работе методик и аппаратного обеспечения для выполнения поставленных задач исследования.

3) Разработана установка с вертикальной печью для получения НП металлов водородным восстановлением в тонких слоях.

4) Методом химического осаждения были приготовлены гидроксидные прекурсоры для получения нанопорошков оксидных соединений металлов триады железа.

5) Были установлены температурные режимы процессов термического разложения и водородного восстановления кислородсодержащих соединений металлов триады железа.

6) С помощью различных методов были исследованы основные характеристики полученных продуктов и приготовлены исходные шихты для исследования процессов наномодифицирования порошковые материалы на основе вольфрама и железа.

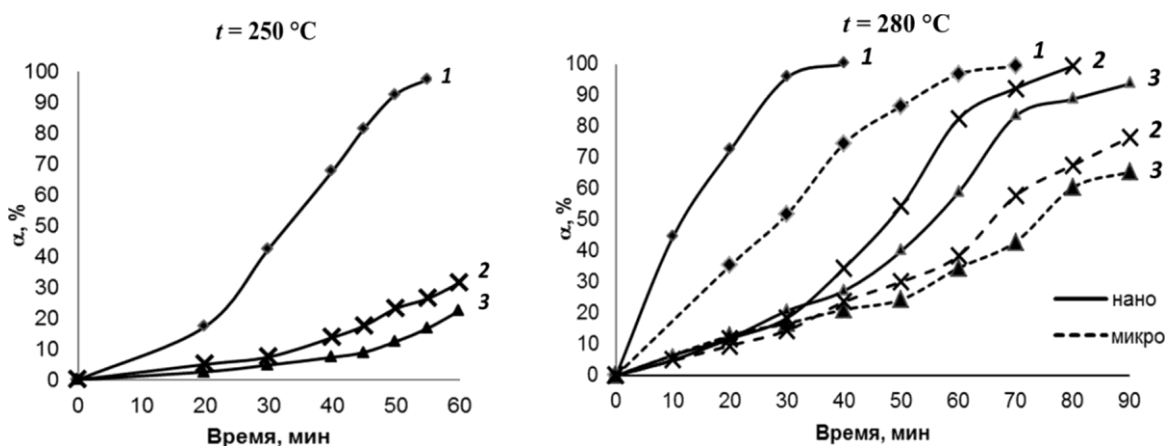
### 3 УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ЭНЕРГО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ (ЭМО) В ВИХРЕВОМ СЛОЕ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

В этой главе представлены результаты исследования кинетических закономерностей процессов получения НП металлов Ni, Co, Fe водородным восстановлением оксидов NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакторе ABC. Процесс восстановления нанооксидов металлов проводили в неподвижном слое без наложения электромагнитного поля, в неподвижном слое при наложении поля и в вихревом слое.

Для изучения влияния магнитного поля и энерго-механической обработки (ЭМО) в вихревом слое на кинетику восстановления нанодисперсных оксидов металлов процессы восстановления были проведены при температурах  $T_1 = 250$  °C,  $T_2 = 280$  °C для оксида никеля,  $T_3 = 250$  °C,  $T_4 = 265$  °C для оксида кобальта и  $T_5 = 400$  °C,  $T_6 = 450$  °C для гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температуры восстановления образцов были выбраны на основании анализа термогравиметрических данных и соответствуют минимальной и более высоким скоростям протекания процессов восстановления.

#### 3.1 Кинетические закономерности процессов водородного восстановления в вихревом магнитном поле оксидных соединений металлов

*Кинетика восстановления образцов порошков оксида NiO.* На рисунке 3.1 приведены кинетические кривые восстановления нанодисперсного и микронного порошка NiO.



1 – вихревой слой; 2 – неподвижный слой без поля; 3 – неподвижный слой с полем

Рисунок 3.1 – Зависимость степени восстановления нанодисперсного и микронного образцов оксида никеля от времени

В неподвижных слоях порошка, характерными особенностями кинетических кривых восстановления является наличие инкубационного периода, когда только начинается зарождение новой фазы, затем перегиб отвечает автокаталитическому режиму процесса восстановления, при котором химическая реакция ускоряется. На третьем периоде процесс переходит в диффузионную область реагирования. Кинетические кривые восстановления порошков в вихревом слое ферромагнитных частиц при повышенной температуре 280 °С характеризуются отсутствием инкубационного периода.

Следует отметить, что кривые, описывающие процесс восстановления в магнитном поле, во всех случаях проходят ниже кривых, полученных без наложения магнитного поля. По сравнению со случаем восстановления в неподвижном слое без наложения магнитного поля, скорость восстановления оксида никеля в поле при 280 °С на 18 и 13 % меньше для нанодисперсного и микронного порошка, соответственно.

В литературе отсутствует описание подобного явления применительно к процессу восстановления оксидов. В настоящее время, влияние внешнего магнитного поля на физико-химические процессы, такие как, например, физическая и химическая адсорбция, десорбция на поверхности твердых тел в гетерогенных системах, изучено недостаточно. Тем не менее в ряде работ отмечается влияние магнитного поля на адсорбцию – десорбцию газообразных реагентов в процессах на поверхности твердого тела [140-142]. В нашем случае наложение магнитного поля оказывает влияние на способность адсорбции молекул восстановителя – водорода на поверхности частиц оксида никеля. Известно, что молекулы водорода являются диамагнитными, они будут намагничиваться против направления внешнего магнитного поля. В то время как образованные в ходе восстановления ферромагнитные частицы Ni намагничиваются по направлению поля, поэтому приближаясь к поверхности наночастиц молекулы водорода будут отталкиваться от неё под действием силы магнитной индукции. Затруднение подвода восстановителя к реакционной поверхности частиц приводит к понижению скорости восстановления в магнитном поле.

Константы скорости восстановления  $k$  (м/с) в изотермии были определены по модели Мак-Кевана [82].

Рассчитанные значения  $k$  представлены в таблице 3.1. Показано, что восстановление нанодисперсных образцов в вихревом слое идет со скоростью в 4–5 раз большей, чем в неподвижных слоях. Например, при температуре 250 °С процесс фактически заканчивается после 1 ч обработки. Степень превращения в неподвижных слоях за 1 ч при указанной температуре составляет лишь 20–30 %.

Увеличение скорости процесса восстановления оксидного порошка в вихревом слое объясняется существенным влиянием на него эффекта механоактивации при ЭМО. ЭМО

приводит к модифицированию поверхностного состояния частиц, в результате чего их поверхности приобретают высокую химическую активность. ЭМО в вихревом слое также приводит к локальному перегреву обрабатываемого материала, стимулирующему химические процессы, а также снижает влияние диффузионного ламинарного слоя газовой смеси восстановителя водорода и водяного пара благодаря интенсивному перемешиванию и истирающему действию ферромагнитных рабочих тел [65, 69, 120].

Таблица 3.1 – Константы скорости восстановления порошка NiO для различных условий

Вид слоя	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$ , м/с		
	250 °C Нано-NiO	280 °C Нано-NiO	280 °C Микро-NiO
Неподвижный слой без поля	7,4	26,4	14,7
Неподвижный слой с полем	4,3	21,6	12,8
Вихревой слой	38,5	109,6	49,7

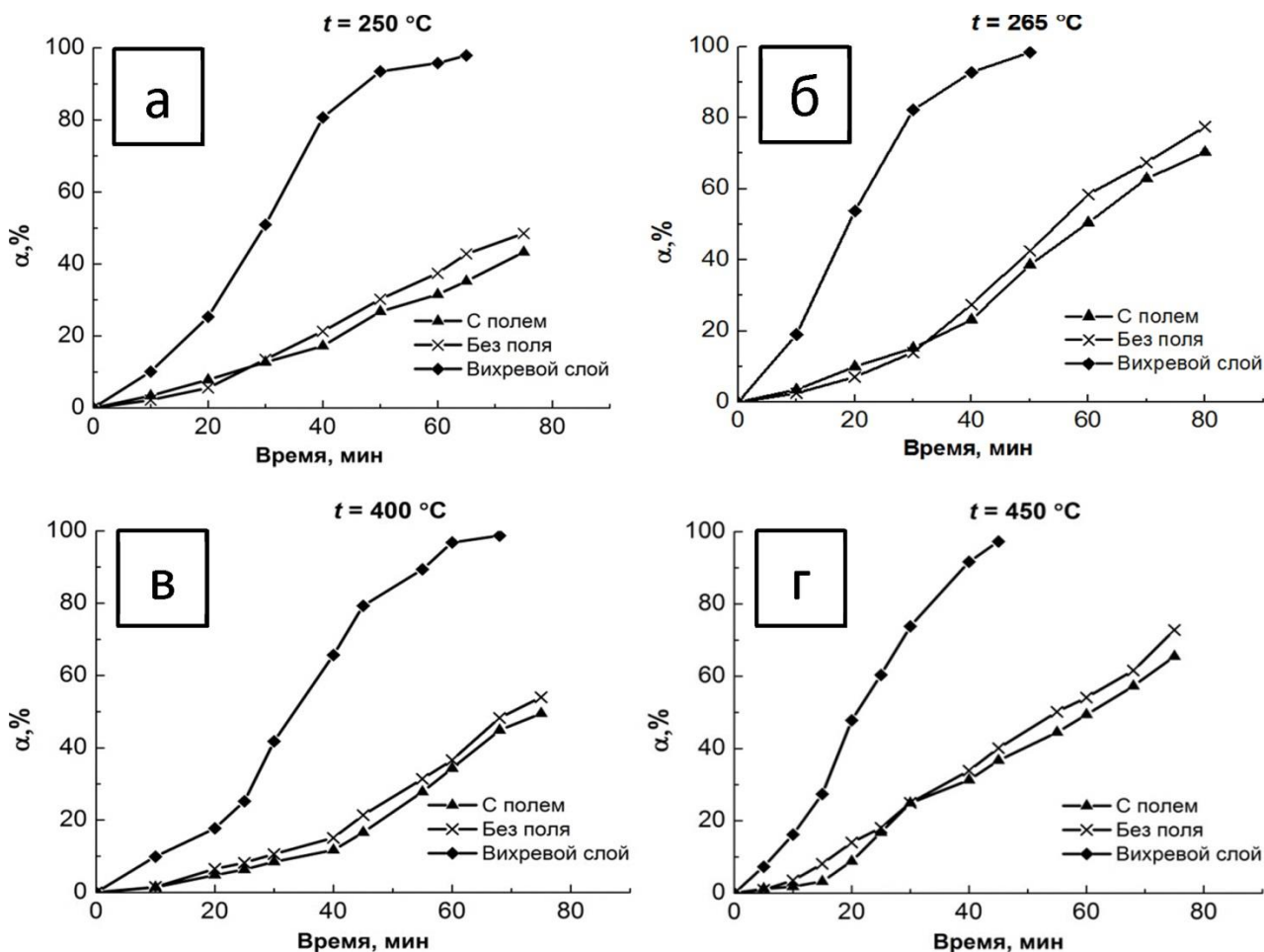
Необходимо отметить, что хотя величина удельной поверхности образцов нанодисперсного оксида никеля гораздо больше, чем у образцов микронного размера (примерно в 25 раз), однако константы скорости восстановления микронного порошка NiO при этом лишь почти в 2 раза меньше, чем у образцов НП NiO.

*Кинетика восстановления нанооксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .* На рисунке 3.2 представлены кинетические кривые восстановления образцов наноразмерных оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Аналогично случаю восстановления порошков оксида никеля, процесс восстановления НП оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в неподвижном слое при наложении магнитного поля замедляется за счет затруднения доставки газа-восстановителя водорода к поверхности реагирования.

ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц значительно увеличивает скорость восстановления НП металлов за счет эффекта механоактивации. Например, в случае восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  за 65 минут обработки в вихревом слое при температуре 250 °C образец восстановлен полностью. За это же время для образцов восстанавливаемых в неподвижных слоях, величина степени восстановления составляет меньше 50 %. При 265 °C процесс восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в вихревом слое фактически заканчивается после 50 минут выдержки, а для полного восстановления образцов в неподвижных слоях требуется выдержка в течение примерно 2 часов. При 400 °C процесс восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в условиях ЭМО в вихревом слое существенно ускоряется и практически заканчивается после 1 часа выдержки. При проведении процесса в неподвижных слоях к этому времени степень

восстановления образца составляет лишь примерно 35 %. При повышении температуры до 450 °С скорость восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  во всех слоях значительно повышается, при этом процесс восстановления при ЭМО в вихревом слое идет с скоростью гораздо большей, чем в неподвижных слоях.



а, б –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; в, г –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Рисунок 3.2 – Зависимость степени восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от времени

Результат расчета констант скорости  $k$  (м/с) процессов восстановления образцов НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при различных условиях приведен в таблице 3.2.

Показано, что наложенное магнитное поле снижает константу скорости восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на 14 и 7 % при 250 и 265 °С, соответственно. А для НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эти величины составляют 19 и 8 % при 400 и 450 °С, соответственно. ЭМО образцов наноразмерных оксидов металлов кобальта и железа в вихревом слое ферромагнитных тел позволяет ускорить процесс их водородного восстановления в 3–5 раз по сравнению со случаем восстановления в неподвижных слоях порошков без наложения и при наложении магнитного поля.

Таблица 3.2 – Константы скорости процессов восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 

Вид слоя	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$ , м/с			
	$\text{Co}_3\text{O}_4$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
	250 °C	265 °C	400 °C	450 °C
Неподвижный слой без поля	8,1	16,8	9,7	18,4
Неподвижный слой с полем	7,0	15,6	7,9	16,9
Вихревой слой	37,6	59,5	32,3	63,9

### 3.2 Рентгеновский анализ промежуточных и конечных продуктов восстановления

На рисунке 3.3 представлены рентгенограммы промежуточных и конечных продуктов восстановления нанодисперсного оксида никеля в различных слоях при  $t = 280$  °C.

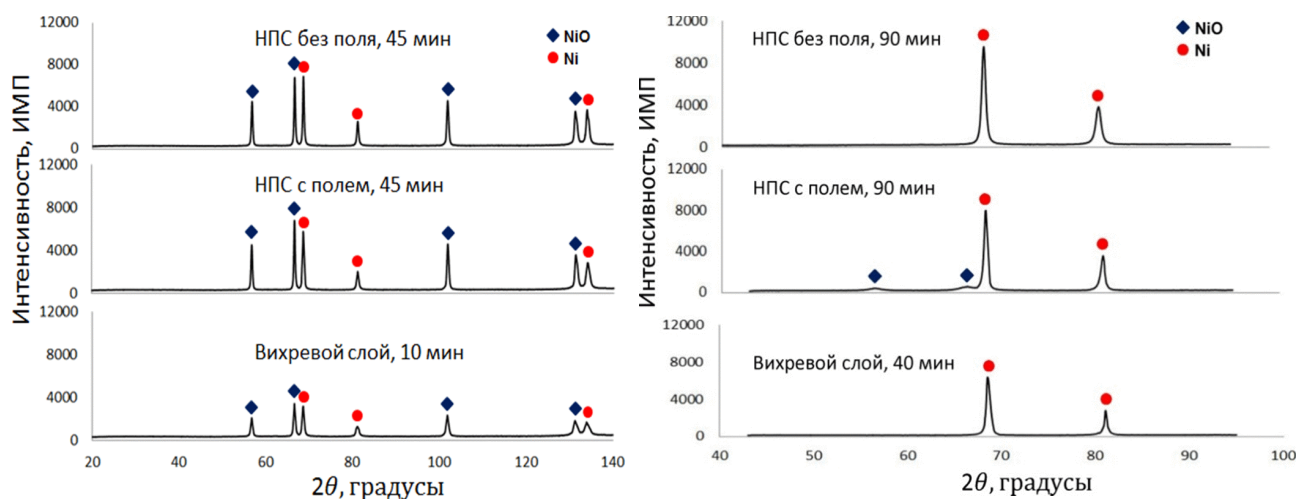


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка NiO

Из рентгенограмм видно, что при восстановлении в вихревом слое за 10 минут достигнут результат соизмеримый 45 минут выдержки в неподвижных слоях. Восстановление нанодисперсного оксида никеля в вихревом слое практически полностью заканчивается после 40 минут обработки.

Данные количественного рентгенофазового анализа образцов (таблица 3.3) показывают, что в образце, полученном после 45 минут выдержки в неподвижном слое без наложения поля, содержится 39 об. % металлической фазы Ni и 61 об. % оксидной фазы NiO. За такое же время обработки количество образованного металлического никеля в образце полученном в магнитном поле меньше (29 об. %). Это косвенно подтверждает кинетические данные – замедление процесса восстановления НП NiO в магнитном поле. После 90 минут



выдержки в неподвижном слое без наложения поля нанопорошок оксида никеля полностью восстанавливается, к этому же времени образец обработанный в слое с полем еще не довосстановлен (в нем еще содержится 11 об. % оксидной фазы NiO).

Таблица 3.3 – Результат количественного фазового анализа продуктов восстановления нанопорошка NiO при 280 °С

Образец	Количество фазы, объемных долей, %	
	Ni	NiO
Неподвижный слой без поля, 45 минут	39	61
Неподвижный слой без поля, 90 минут	100	0
Неподвижный слой с полем, 45 минут	29	71
Неподвижный слой с полем, 90 минут	89	11
Вихревой слой, 10 минут	33	67
Вихревой слой, 40 минут	100	0

На рисунке 3.4 приведены рентгенограммы промежуточных и конечных продуктов восстановления нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в различных слоях при  $t = 265^\circ\text{C}$ .

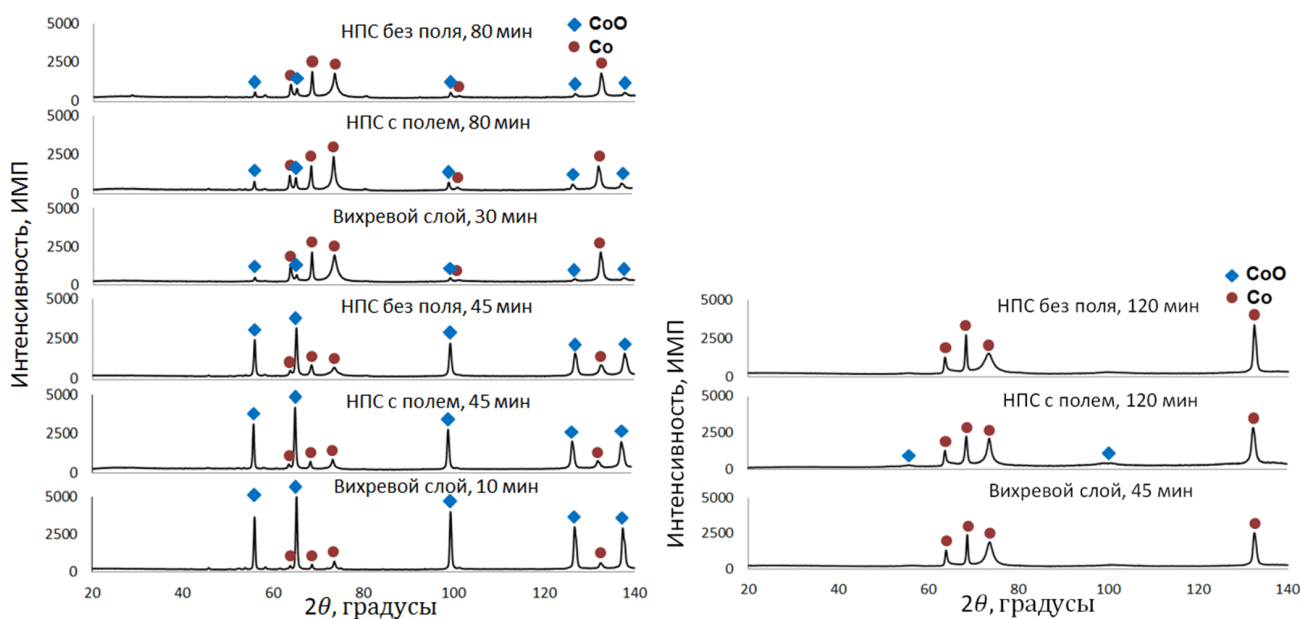


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Из полученных рентгенограмм видно, что продукты восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  состоят из двух фаз: оксидной фазы CoO и металлического Co. Необходимо отметить, что за одно и

то же время выдержки образцы, полученные в неподвижных слоях без наложения и с наложением магнитного поля, имеют примерно одинаковый состав. Это хорошо согласуется с кинетическими данными, что магнитное поле оказывает слабое влияние на кинетику восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . После 2 часов выдержки в неподвижном слое без поля образец полностью восстановлен, а в образце полученном в магнитном поле еще осталось 7 об. % оксидной фазы  $\text{CoO}$ .

Результат количественного рентгенофазового анализа образцов (таблица 3.4) подтверждает кинетические данные процесса водородного восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц значительно увеличивает скорость восстановления. Например, за 30 минут ЭМО в вихревом слое, количество образованного металлического кобальта составляет уже 81 об. %, что превышает результат 80-минутного восстановления образцов в неподвижных слоях порошка. Восстановление нанодисперсного оксида кобальта в вихревом слое фактически полностью завершается после 45 минут обработки. Для образцов обработанных в неподвижных слоях без поля и с полем полное восстановление достигается только после 2 часов выдержки.

Таблица 3.4 – Результат количественного фазового анализа продуктов восстановления нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 265 °С

Образец	Количество фазы, объемных долей, %	
	Со	СоО
Неподвижный слой без поля, 45 минут	16	84
Неподвижный слой без поля, 80 минут	73	27
Неподвижный слой без поля, 120 минут	100	0
Неподвижный слой с полем, 45 минут	12	88
Неподвижный слой с полем, 80 минут	64	36
Неподвижный слой с полем, 120 минут	93	7
Вихревой слой, 10 минут	8	92
Вихревой слой, 30 минут	81	19
Вихревой слой, 45 минут	100	0

Аналогично для продуктов восстановления нанодисперсного оксида железа (III) был проведен рентгенофазовый анализ. На рисунке 3.5 приведены рентгенограммы

промежуточных и конечных продуктов восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в различных слоях порошка при  $t = 450^\circ\text{C}$ .

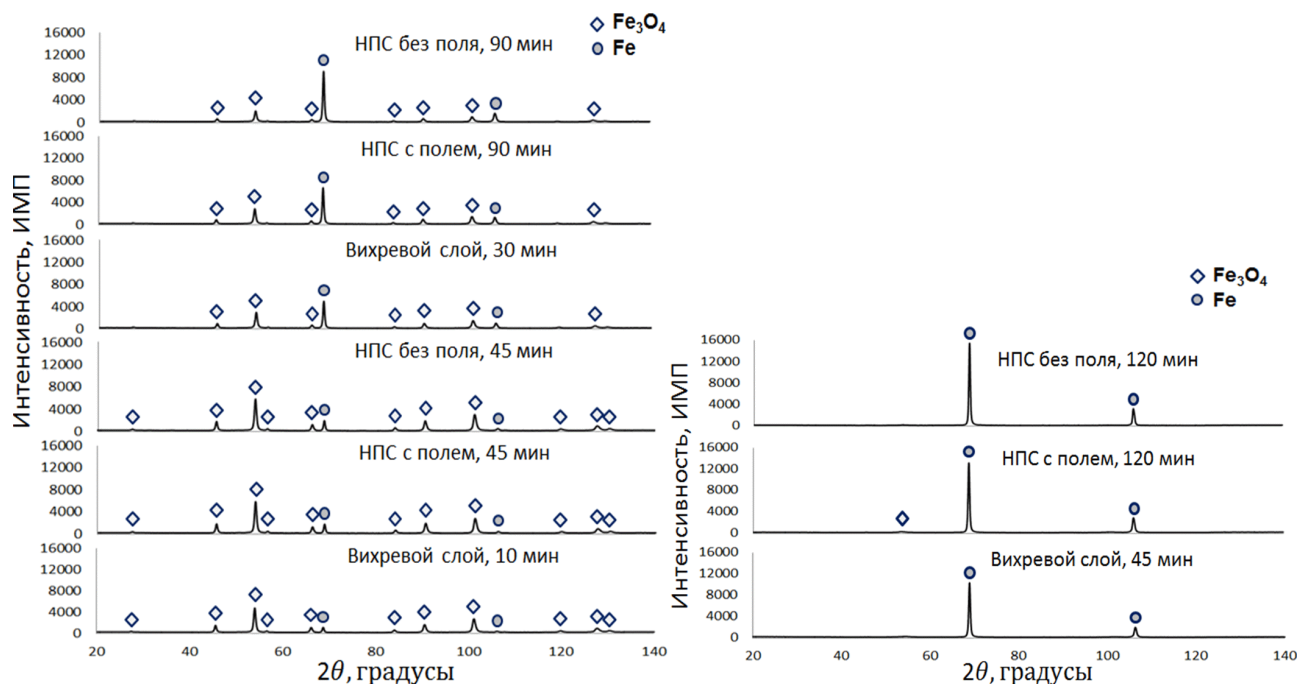


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Анализ рентгенограмм выявляет, что в образцах продуктов восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  содержатся оксидная фаза - магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и металлическая фаза – Fe.

Результат количественного фазового анализа образцов приведен в таблице 3.5. За 45 минут выдержки количество образованного металлического Fe в образцах обработанных в неподвижных слоях без поля и с полем составляет 18 и 16 об. %, соответственно. Увеличение времени выдержки до 90 минут приводит к росту этих значений до 81 и 67 об. %, соответственно. Таким образом, как в предыдущих случаях восстановления НП NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наложение магнитного поля способно замедлить процесс водородного восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Следует отметить, что наличие ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц значительно интенсифицирует процесс водородного восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результат рентгеновского фазового анализа образцов показывает, что при восстановлении НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в вихревом слое за 30 минут уже образовалось 61 об. % количества металлической фазы – наночастиц Fe, что почти соизмеримо результату 90-минутной выдержки в неподвижных слоях порошка. Восстановление образцов в вихревом слое фактически полностью заканчивается после 45 минут обработки, а в неподвижных слоях, например, в слое с наложением магнитного поля, для полного восстановления образцов требуется больше 2 часов выдержки.

Таблица 3.5 – Результат количественного фазового анализа продуктов восстановления НП  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 450 °С

Образец	Количество фазы, объемных долей, %	
	Fe	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Неподвижный слой без поля, 45 минут	18	82
Неподвижный слой без поля, 90 минут	81	19
Неподвижный слой без поля, 120 минут	100	0
Неподвижный слой с полем, 45 минут	16	84
Неподвижный слой с полем, 90 минут	67	33
Неподвижный слой с полем, 120 минут	97	3
Вихревой слой, 10 минут	7	93
Вихревой слой, 30 минут	61	39
Вихревой слой, 45 минут	100	0

### 3.3 Анализ дисперсности и морфологии продуктов восстановления

#### 3.3.1 Анализ удельной поверхности и среднего размера частиц

Результаты определения удельной поверхности и среднего размера частиц продуктов восстановления НП оксидов металлов в различных условиях представлены в таблице 3.6.

Удельная поверхность восстановленных образцов значительно меньше удельной поверхности исходных образцов оксидов; например в случае восстановления НП NiO в неподвижных слоях, величина удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  конечных продуктов почти в 15 раз меньше, чем у исходного оксидного нанопорошка. Резкое уменьшение  $S_{\text{уд}}$  для продуктов восстановления объясняется протеканием процессов агрегации и спекания восстановленных металлических наночастиц за счет длительности термической выдержки. Расчет среднего размера ОКР по методу Шеррера ( $D_{\text{шер}}$ ) дает соизмеримые результаты по сравнению с расчетом среднего размера частиц по данным измерения удельной поверхности порошков ( $D_{\text{ср}}$ ). Для некоторых образцов наблюдается превышение  $D_{\text{шер}}$  над  $D_{\text{ср}}$ , это можно объяснить тем, что частицы порошков не обладают сферической формой, и пучок лучей рентгеновского излучения проходит вдоль оси наибольшего диаметра частиц.

Обработка материалов в вихревом поле приводит к образованию крупных гранул, поэтому, в этом случае величина  $S_{\text{уд}}$  продуктов восстановления не была определена.

Таблица 3.6 – Результат измерения  $S_{уд}$ , расчета  $D_{ср}$  и  $D_{шер}$  продуктов восстановления образцов NiO при 280 °С, НП Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 265 °С и НП α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 450 °С

Образец		Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц по удельной поверхности $D_{ср}$ , нм	Средний размер ОКР по Шерреру $D_{шер}$ , нм
Нано-	Исходный NiO	145,2	6	7
	Неподвижный слой без поля, 45 минут	37,6	20	29
	Неподвижный слой без поля, 90 минут	7,3	92	76
	Неподвижный слой с полем, 45 минут	44,7	18	26
	Неподвижный слой с полем, 90 минут	10,9	63	65
Микро-	Исходный NiO	6,0	150	–
	Неподвижный слой без поля, 150 минут	1,5	450	–
	Неподвижный слой с полем, 150 минут	1,8	375	–
Исходный НП Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		82,4	12	18
Неподвижный слой без поля, 45 минут		49,6	17	21
Неподвижный слой без поля, 80 минут		14,3	49	47
Неподвижный слой без поля, 120 минут		7,7	87	69
Неподвижный слой с полем, 45 минут		54,8	15	24
Неподвижный слой с полем, 80 минут		18,9	38	39
Неподвижный слой с полем, 120 минут		9,1	74	61
Исходный НП α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		25,8	44	37
Неподвижный слой без поля, 45 минут		17,2	58	53
Неподвижный слой без поля, 90 минут		8,3	95	78
Неподвижный слой без поля, 120 минут		7,5	102	97
Неподвижный слой с полем 45, минут		18,5	55	54
Неподвижный слой с полем, 90 минут		10,1	80	75
Неподвижный слой с полем, 120 минут		8,1	94	85

Необходимо отметить, что удельная поверхность  $S_{уд}$  образцов, полученных в неподвижном слое при наложении магнитного поля больше, чем у образцов, полученных без поля, соответственно, в магнитном поле формируются более мелкодисперсные частицы, чем в неподвижном слое без наложения поля. Это подтверждается кривыми зависимости величины  $S_{уд}$  образцов от степени превращения  $\alpha$  при восстановлении (рисунок 3.6).

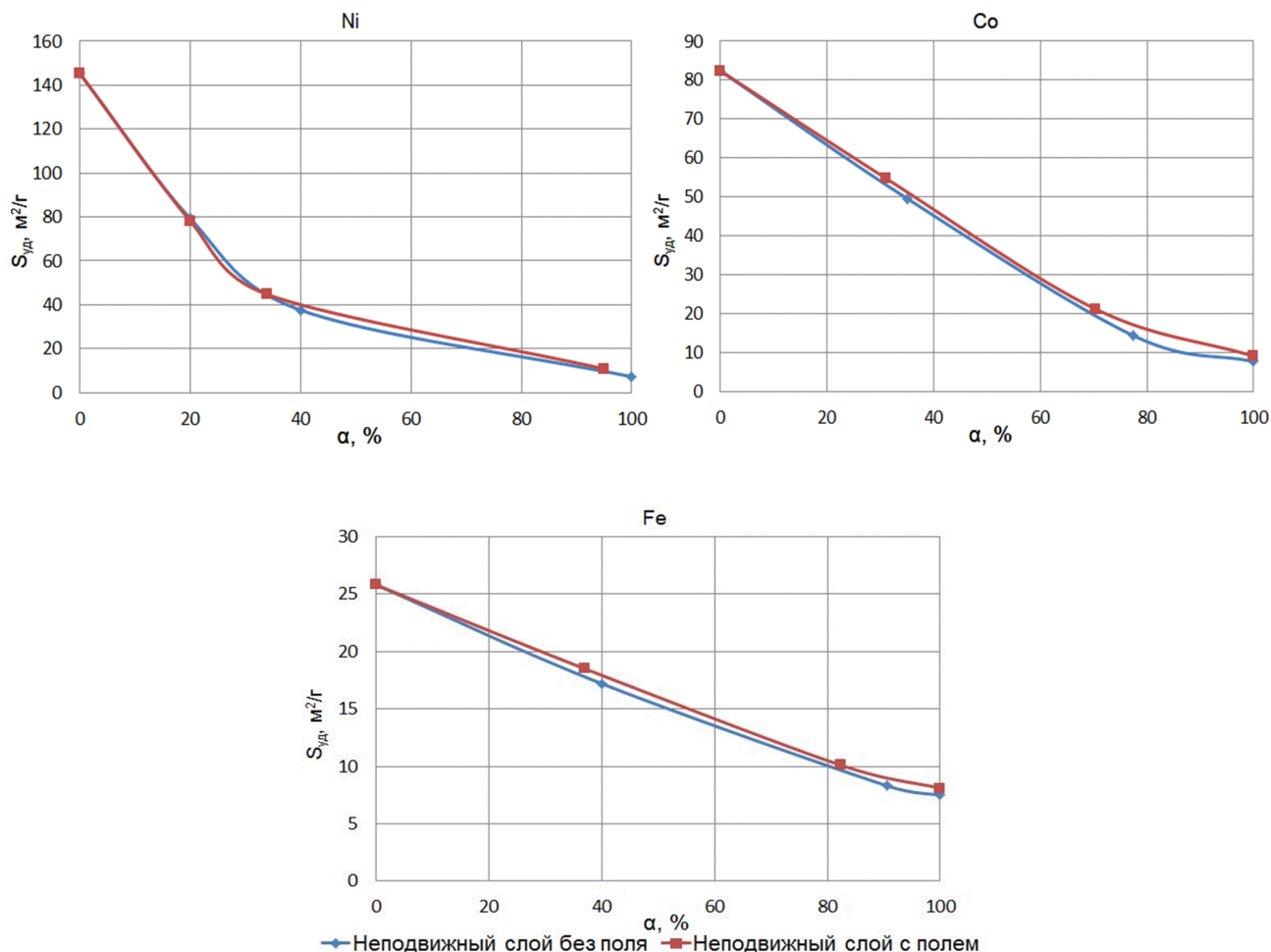
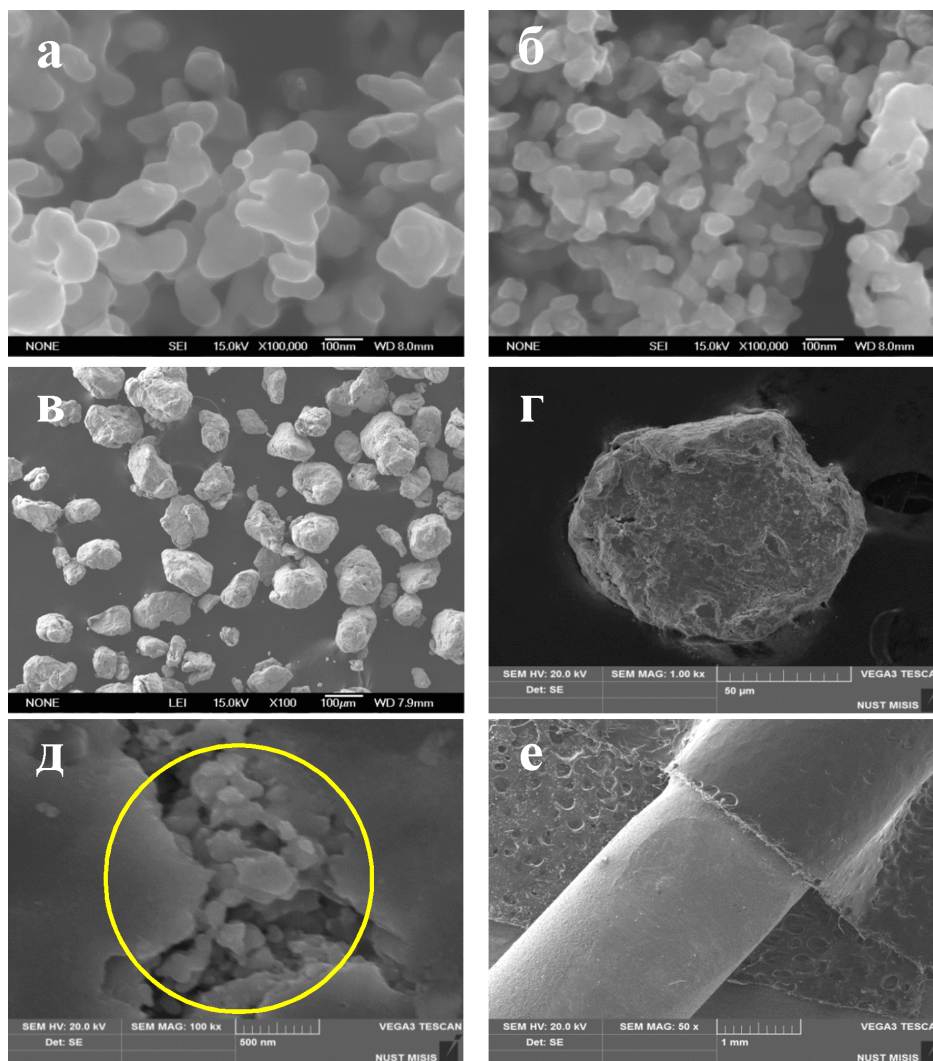


Рисунок 3.6 – График зависимости величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) образцов от степени превращения  $\alpha$  при восстановлении НП NiO,  $Co_3O_4$  и  $\alpha-Fe_2O_3$

### 3.3.2 Электронно – микроскопический анализ

Продукты восстановления были запассивированы в атмосфере азота и исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.7 представлены электронные микрофотографии продуктов восстановления нанодисперсного оксида никеля при 280 °С.



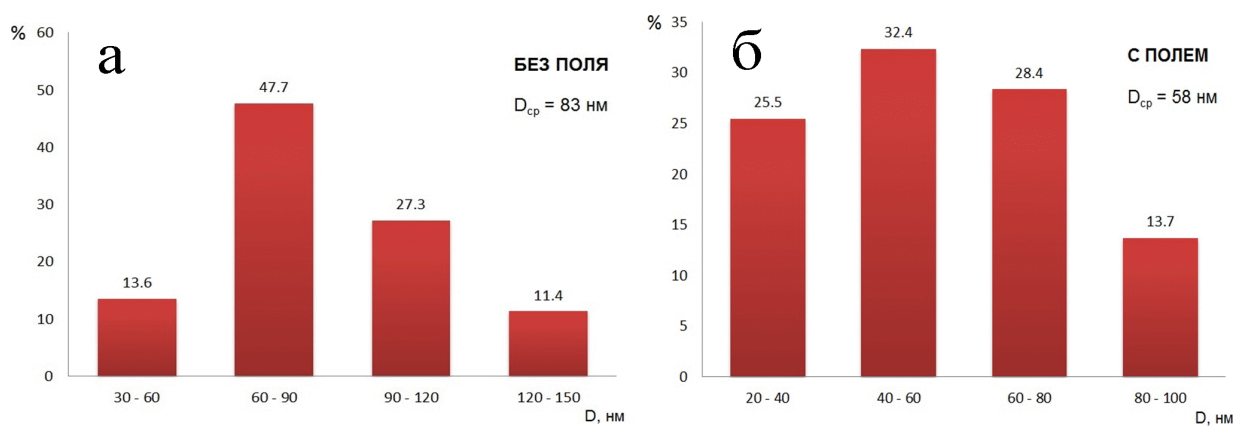
а – в неподвижном слое без наложения магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем;

в, г, д – в вихревом слое; е – фрагмент ферромагнитного рабочего тела

Рисунок 3.7 – Микрофотографии конечных продуктов восстановления нанодисперсного NiO при 280 °С и фрагмента ферромагнитного рабочего тела

Анализ микрофотографий показал, что наночастицы, полученные в неподвижном слое без наложения поля, имеют округлую форму, размер которых составляет от 40 до 150 нм. При этом они находятся в спеченном состоянии (рисунок 3.7а). Образцы, обработанные в магнитном поле, состоят из округлых частиц размером от 30 до 100 нм (рисунок 3.7б).

Как уже отмечалось выше, в слое при наложении магнитного поля формируются более мелкодисперсные частицы, чем в неподвижном слое без наложения поля. По данным электронного микроскопического анализа были построены гистограммы распределения частиц продуктов восстановления НП NiO по размерам (рисунок 3.8), из которых видно, что величина среднего размера частиц, полученных в неподвижных слоях с наложением и без наложения магнитного поля составляет 58 нм и 83 нм, соответственно.



*а* – в неподвижном слое без поля; *б* – в неподвижном слое с полем

Рисунок 3.8 – Гистограммы распределения частиц продуктов восстановления НП NiO по размерам

В литературе влияние электромагнитного поля на физико-химические процессы формирования различных структур изучено достаточно мало. Тем не менее, в некоторых работах был обсужден этот вопрос. В работе [143], авторы, рассмотрев процесс термического разложения формиата кобальта в токе инертного газа в порах носителей различной природы, установили, что распределение полученных наночастиц кобальта по размерам зависит от напряженности наложенного магнитного поля, причем с ростом напряженности поля наблюдается уменьшение величины среднего размера частиц. Аналогично авторы в работах [144, 145] отметили влияние наложения магнитного поля на процесс образования кристаллов гидрокарбоната кальция и сложного оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Показано, что в магнитном поле наблюдается замедление процесса роста кристаллов, следовательно, уменьшение их среднего размера за счет увеличения константы скорости зародышеобразования.

В данной работе для объяснения наблюдаемого эффекта уменьшения среднего размера восстановленных наночастиц в электромагнитном поле предположено, что наложенное поле влияет на скорость зародышеобразования наночастиц никеля, причем поле увеличивает скорость образования зародышей по отношению к скорости их роста.

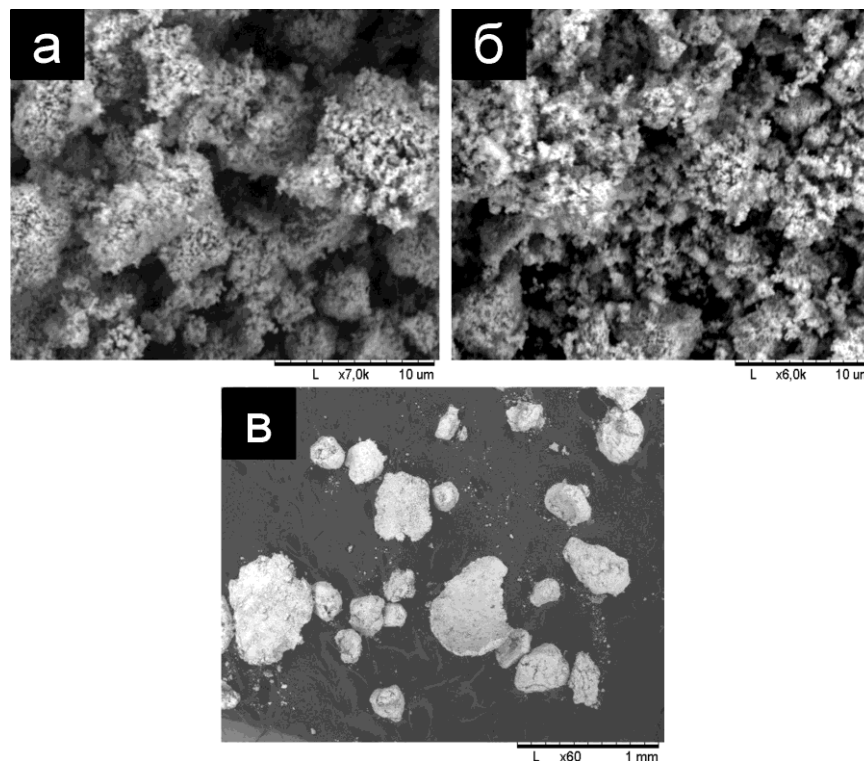
Обработка нанодисперсного оксида никеля в вихревом слое приводит к флокуляции материала, образуя материал специфической формы (см. рисунок 3.7*в*). При малом увеличении видны крупные округлые гранулы, размер которых составляет от десятков до 100 мкм. Однако при большом увеличении можно увидеть за плотной стенкой гранул мелкие нанодисперсные частицы (см. рисунок 3.7*г, д*).

На рисунке 3.7*е* представлен фрагмент рабочего тела с частично зачищенной поверхностью. Анализ фотографии позволяет предположить, что процесс восстановления происходит по всему объему слоя перемешиваемого нанопорошка оксида никеля. Образованные наночастицы никеля соударяясь между собой, с рабочими телами и стенкой



реактора, налипают друг на друга и под действием рабочих тел они комкуются на микронные гранулы с внутренней пористой структурой из агрегированных наночастиц.

На рисунке 3.9 представлены микрофотографии продуктов восстановления образцов микронного порошка оксида никеля в различных слоях.



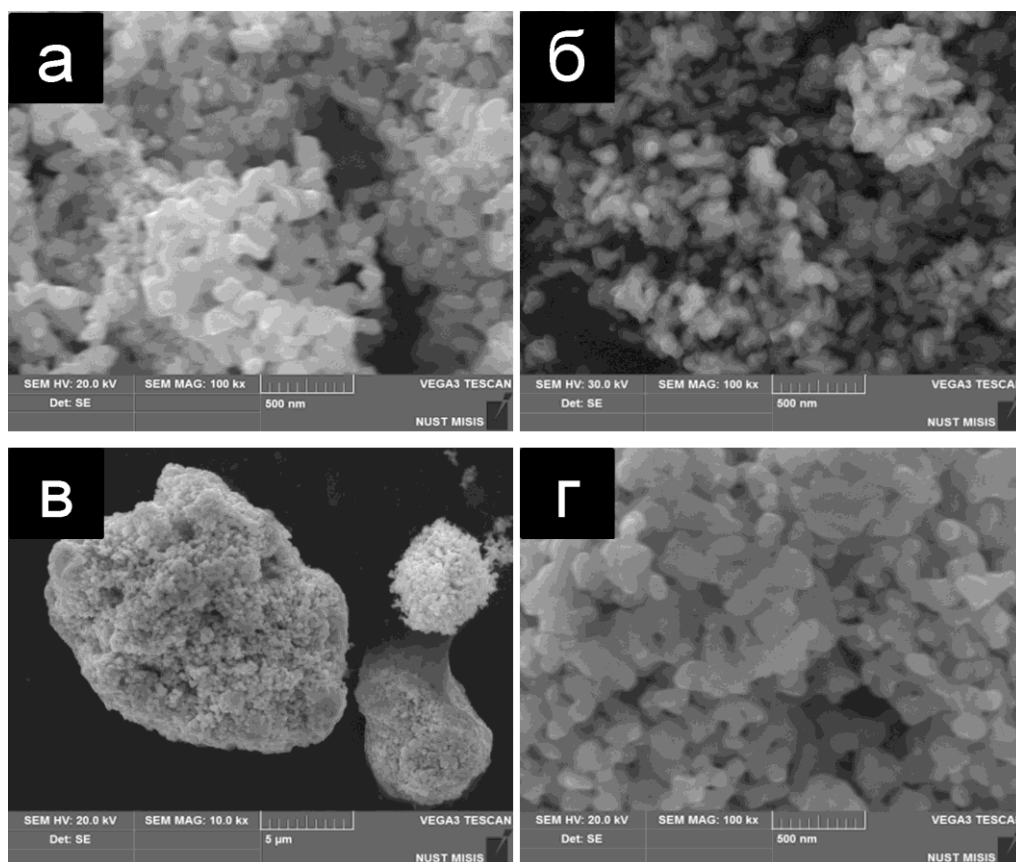
*а* – образец, полученный без поля; *б* – образец, полученный в поле; *в* – образец, полученный в вихревом слое ферромагнитных частиц

Рисунок 3.9 – Микрофотографии продуктов восстановления микропорошка NiO при 280 °С

Анализ микрофотографии образца, обработанного в неподвижном слое без наложения поля показывает, что его частицы, вследствие процесса их интенсивной коагуляции, собраны в агрегаты размером до 10 мкм (рисунок 3.9*а*). Полученный образец в магнитном поле, в отличие от материала, восстановленного без поля, состоит из равномерно распределенных по поверхности предметного столика микроскопа частиц (рисунок 3.9*б*). Этот результат, как в случае для нанодисперсных образцов, подтверждает, что магнитное поле затрудняет процесс роста и коагуляции частиц. Обработка материала в вихревом слое приводит к формированию крупных частиц в виде листов и гранул размером порядка десятых долей миллиметра (рисунок 3.9*в*).

На рисунке 3.10 приведены электронные микрофотографии продуктов восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 265 °С. Видно, что образцы полученные в неподвижных слоях порошка состоят из округлых частиц размером порядка от десятков до 100 нм (рисунки 3.10*а*, *б*).

Полученные наночастицы металлического кобальта в магнитном поле более мелкодисперсны по сравнению с частицами порошка, полученного в неподвижном слое без наложения поля.



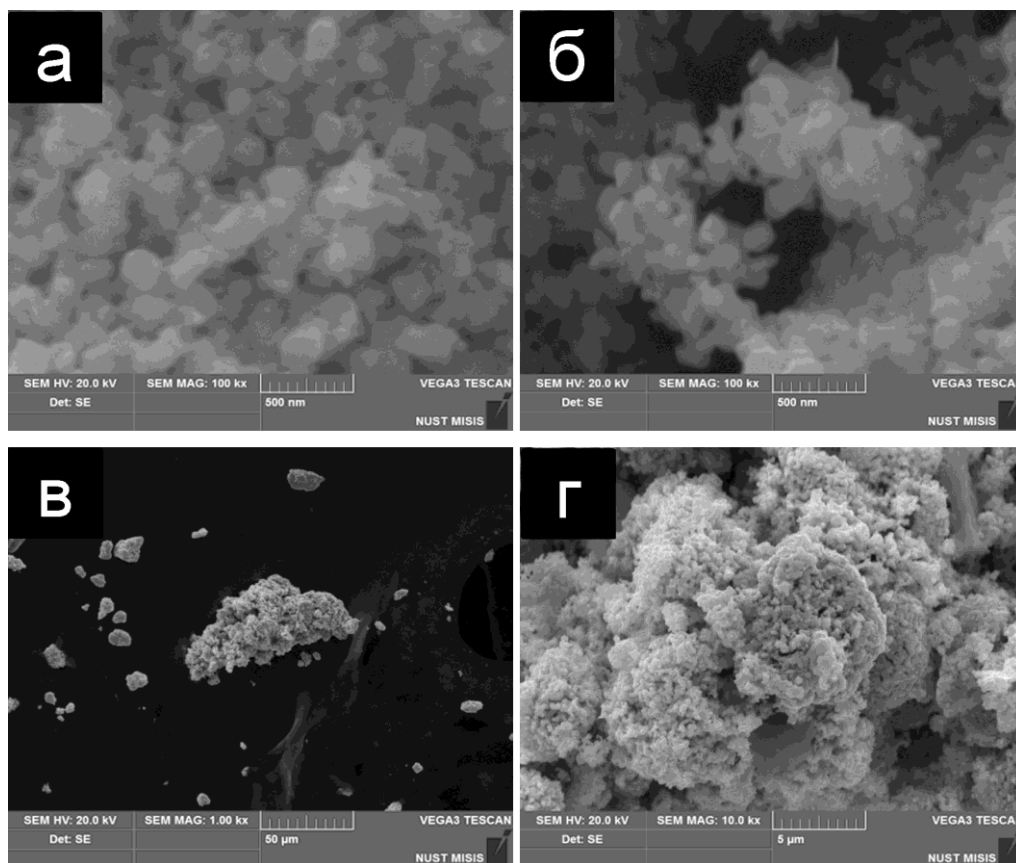
а – в неподвижном слое без наложения магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем;  
в, г – в вихревом слое ферромагнитных частиц

Рисунок 3.10 – Микрофотографии продуктов восстановления НП  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 265 °С

При ЭМО образцов в вихревом слое непосредственное механическое ударяющее и истирающее действие рабочих тел приводит к агрегированию восстановленных металлических наночастиц и образованию гранул микронного размера (рисунок 3.10в). При этом наблюдается сохранение округлой формы наночастиц кобальта с увеличением их среднего размера, до примерно 100 нм и больше (рисунок 3.10г).

На рисунке 3.11 представлен результат электронно-микроскопического анализа продуктов восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 450 °С.

Показано, что полученные наночастицы железа в неподвижном слое без наложения магнитного поля имеют округлую форму с размером порядка 100 нм и больше (рисунок 3.11а). При восстановлении в магнитном поле частицы главным образом имеют размер меньше 100 нм (рисунок 3.11б). ЭМО образцов в вихревом слое приводит к интенсивному агрегированию частиц и образованию из них хлопьев (рисунки 3.11в, г).



а – в неподвижном слое без наложения магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем;  
в, г – в вихревом слое ферромагнитных частиц

Рисунок 3.11 – Микрофотографии продуктов восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 450 °С

### 3.4 Вывод по третьей главе

1) Установлено не отмеченное ранее в литературе явление замедления процесса восстановления оксидов NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  водородом в неподвижном слое нано- и микро-размерных порошков при наложении магнитного поля по сравнению с восстановлением без магнитного поля. При этом происходит формирование мелкодисперсных наночастиц металлов. Скорость восстановления НП NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температурах 280, 265, 450 °С в слое при наложении магнитного поля снижается до 18, 7 и 8 % по сравнению со случаем восстановления без наложения поля, соответственно.

2) Размер частиц не оказывает значительного влияния на кинетику восстановления.

3) Использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц приводит к ускорению процесса восстановления НП NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями, способствует их интенсивному протеканию при пониженных температурах. Продукты восстановления в вихревом слое состоят из наночастиц, которые образуют флоккулы и агрегаты.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ТОНКИХ СЛОЯХ

Анализ процессов восстановления наноразмерных оксидных частиц показал, что большое влияние на процесс оказывает способ организации взаимодействия металлических наночастиц с электромагнитным полем и газом-восстановителем. Получение наночастиц Ni, Co, Fe в неподвижных слоях является технически простым методом. Однако, слоевое восстановление наталкивается на проблему малой производительности из-за невысокой удельной скорости восстановления. Для повышения скорости процессов получения НП Ni, Co, Fe были поставлены задачи исследования процессов восстановления при размещении порошка в тонких слоях. Методы повышения производительности процессов получения нанопорошков металлов триады железа путем восстановления в тонких слоях, основывались на следующих подходах:

- увеличение суммарной реакционной поверхности при взаимодействии наночастиц порошков металлов с газом-восстановителем.
- установление непрерывности процессов производства нанопорошков.

В данной главе были исследованы механизм и кинетика процессов получения НП металлов триады железа водородным восстановлением соответствующих оксидных материалов в тонких слоях с использованием установки вертикальной печи и магнитного барабана.

### 4.1 Исследование процессов получения нанопорошка Fe в тонких слоях с помощью установки вертикального типа

С целью определения оптимальных параметров процессов получения нанопорошков металлов на разработанной установке вертикальной печи, в качестве отработки методики была проведена серия экспериментов по исследованию кинетики процесса получения нанопорошка Fe в зависимости от толщины слоя насыпки исходного материала.

В качестве исходного материала был использован наноразмерный оксид  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Опыты проводили при 400 °С, водород подавали сверху. На рисунке 4.1 представлен график зависимости массы насыпки и времени восстановления оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от толщины слоя насыпки на тарелке, расположенной в центре печи.

Из полученного графика видно, что зависимость времени восстановления от толщины слоя насыпки порошка разделена на две области.

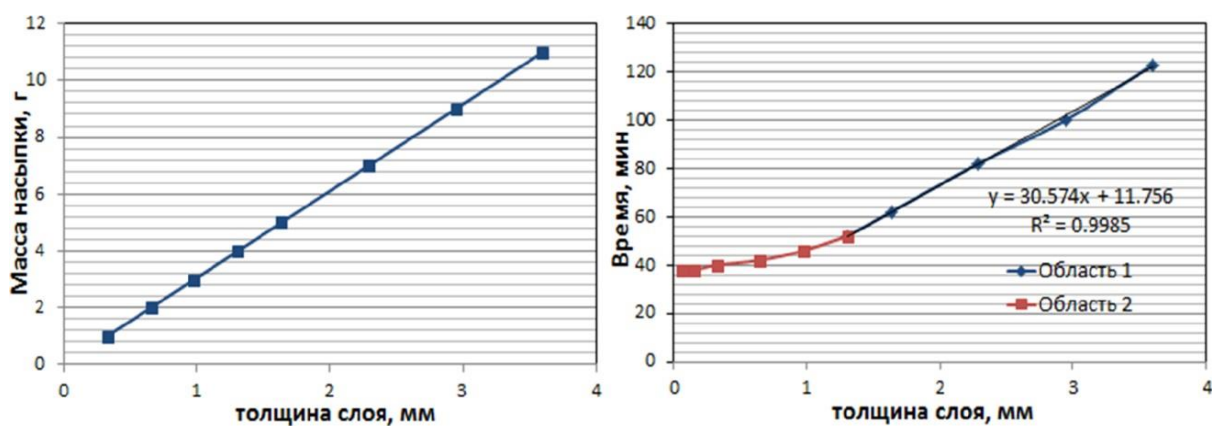
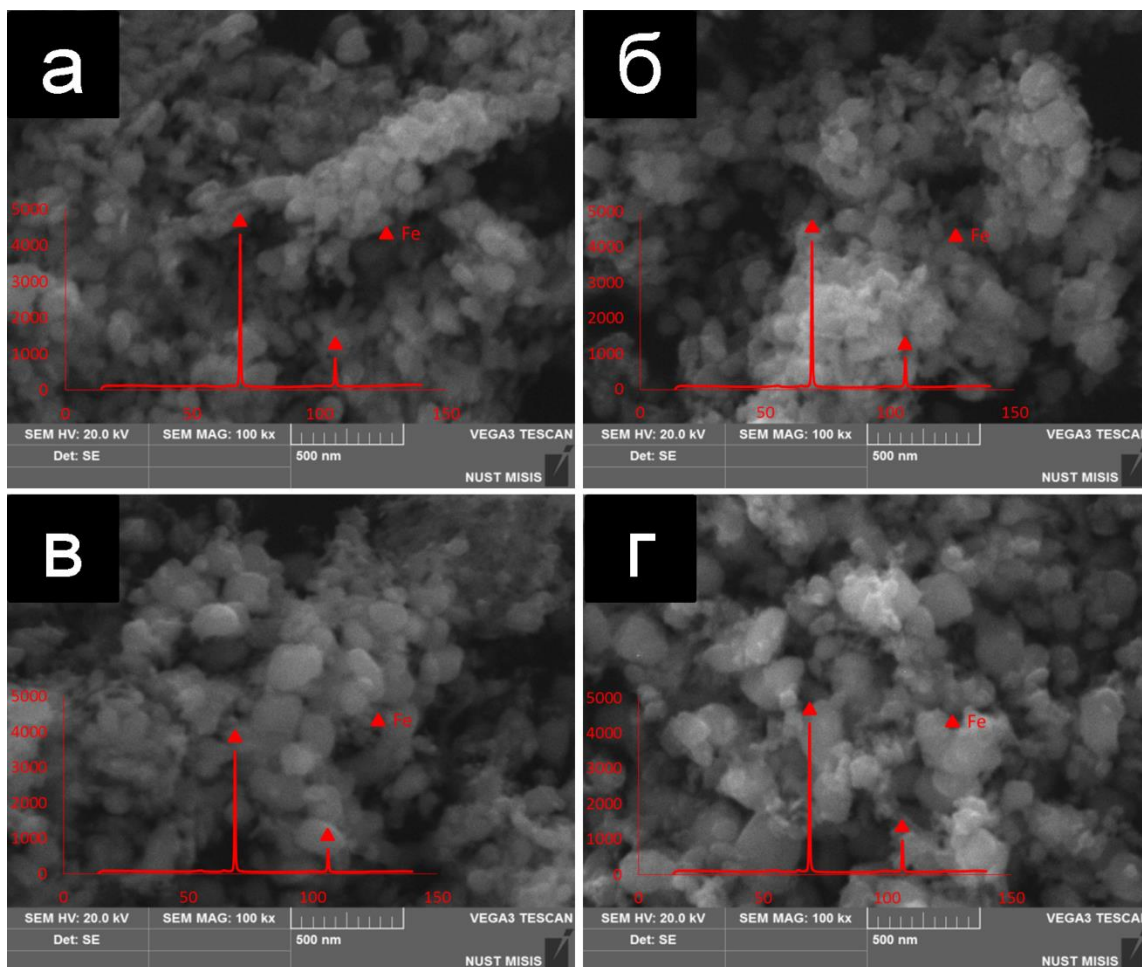


Рисунок 4.1 – Зависимость массы насыпки и времени восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от толщины слоя насыпки

При больших толщинах слоя порошка (область 1) наблюдается близкая к линейной зависимость времени восстановления от толщины слоя насыпки, которую приблизительно можно описать уравнением  $y = 30,574x + 11,756$  с достоверностью  $R^2 = 0,9985$ . При переходе в область 2, когда толщина слоя порошка достаточно мала, время восстановления постепенно перестает зависеть от величины толщины слоя. Особенно при приближении величины толщины слоя к нулю нужное время для полного восстановления оксидного порошка фактически не изменилось. Это объясняется тем, что при малых толщинах слоя порошка, проницаемость молекул газа-восстановителя водорода в слой достаточно высока, весь слой является фронтом реагирования. В этом случае молекулярная диффузия газовых фаз по межагрегатным крупным порам в слое порошка фактически не оказывает влияния на кинетику общего процесса восстановления (не является определяющим фактором).

В общем, тонкими слоями порошка считают слои, толщина которых столь мала, что фактически не препятствует проникновению (диффузии) молекул газа-восстановителя в слой порошка (при данном значении проницаемости газа-восстановителя). Таким образом, в отличие от слоевого восстановления, при восстановлении в тонких слоях влиянием толщины слоя на кинетику восстановления наночастиц фактически можно пренебречь, т.е влияние молекулярной диффузии молекул газа по межагрегатным крупным порам в слое порошка достаточно мало по сравнению с влиянием других видов диффузии, таких, как диффузия молекул газа через ламинарный пограничный слой смеси восстановителя и газообразных продуктов восстановления, диффузия по межагрегатным нанопорам и нанопорам внутри агрегатов частиц. И тогда, время восстановления наночастиц в тонких слоях порошка фактически не зависит от толщины слоя и характерно для данного порошка при данной температуре и данных условиях исполнения взаимодействия  $\text{H}_2$  с твердыми частицами.

Образцы после восстановления были исследованы по дисперсным характеристикам. На рисунке 4.2 приведен результат микроскопического анализа полученных образцов.

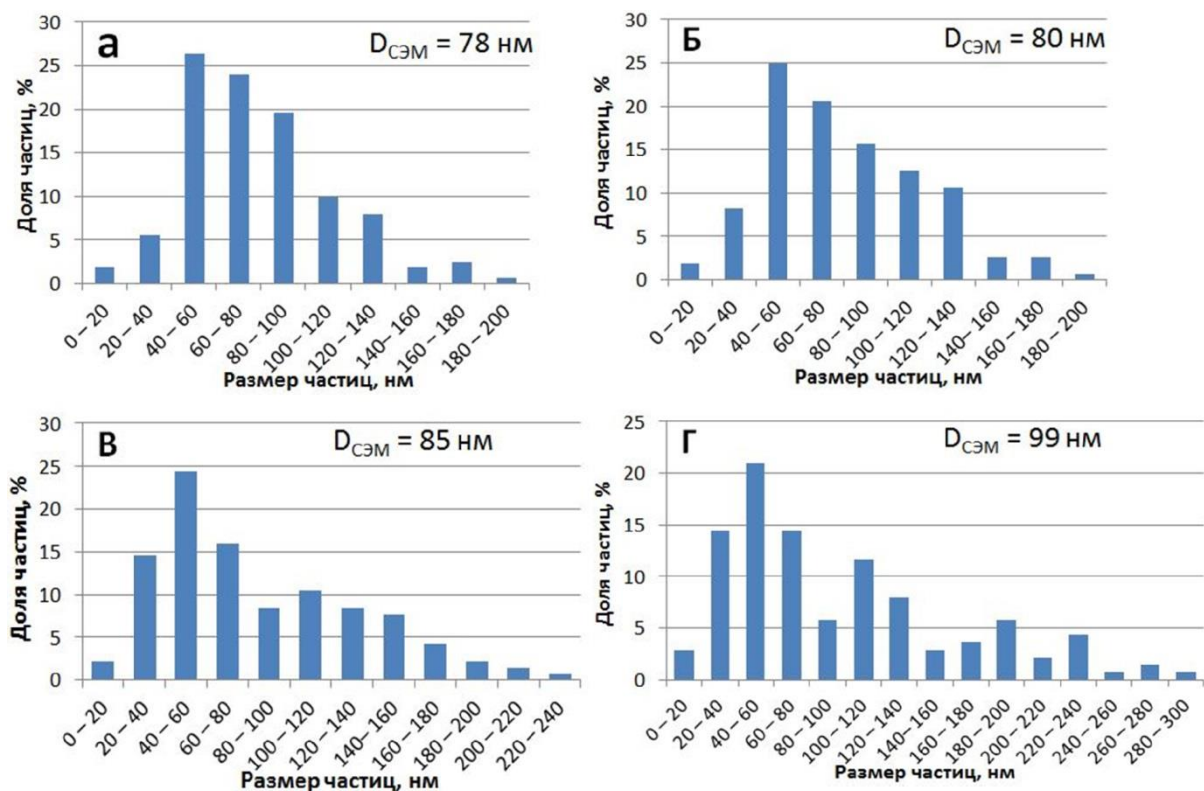


а – 0,35 мм (40 мин); б – 1,0 мм (46 мин); в – 1,6 мм (62 мин); г – 3,0 мм (100 мин)

Рисунок 4.2 – Микрофотографии восстановленных в различных слоях образцов НП Fe

Показано, что для всех образцов наблюдается округлая форма частиц образованного металлического железа. При восстановлении в тонких слоях толщина слоя не оказывает значительного влияния на морфологию и дисперсность НП Fe. Однако в условиях, когда толщина слоя порошка выходит за пределы тонкого слоя начинает возникать эффект влияния толщины слоя на дисперсные характеристики продукта. Отмечено очевидное укрупнение среднего размера частиц и изменение характеристики диаграммы распределения частиц образцов по размерам (рисунок 4.3).

При восстановлении порошка в слоях большой толщины наблюдается широкое и размытое распределение частиц по размерам, причем, чем толще слой, тем больше разброс частиц по дисперсности. Это объясняется следствием протекания слоевого восстановления, что в различных слоях время роста частиц будет отличаться, что приводит к неравномерному восстановлению в объеме слоя, следовательно, к широкому распределению частиц по размерам.



а – 0,35 мм (40 мин); б – 1,0 мм (46 мин); в – 1,6 мм (62 мин); г – 3,0 мм (100 мин)

Рисунок 4.3 – Средний размер и распределение частиц НП Fe по размерам в зависимости от толщины слоя, рассчитанные по данным электронной микроскопии

Следующим этапом исследования являлось установление кинетики восстановления в зависимости от места нахождения тарелки в реакторе. Для этого использовали 10 тарелок, находящихся на расстоянии 30 мм друг от друга, масса навески составляла 6 г, толщина слоя засыпки при этом составляет 2 мм. Время восстановления составляло 20, 60, 120 и 180 мин. Результаты исследования приведены на рисунке 4.4.

Из гистограмм видно, что для времени 20, 60, 120 мин, оксидный нанопорошок на тарелках №1 и №2 восстанавливался на 20 - 40 % быстрее, чем в средней и в нижней части реактора, соответственно. В средней части реактора восстановление протекает достаточно ровно. На последних двух тарелках скорость восстановления на 20 % ниже, чем в средней секции, что может быть объяснено уменьшением парциального давления водорода в нижней части реактора.

После 180 минут выдержки имеет место полное восстановление во всех тарелках. Таким образом, при насыпке 6 г оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на каждую тарелку, увеличение количества тарелок до 10 привело к увеличению времени восстановления примерно в 2,5 раза (по сравнению со случаем восстановления на одной тарелке). Производительность разработанной печи составляет 14 г НП Fe в час.



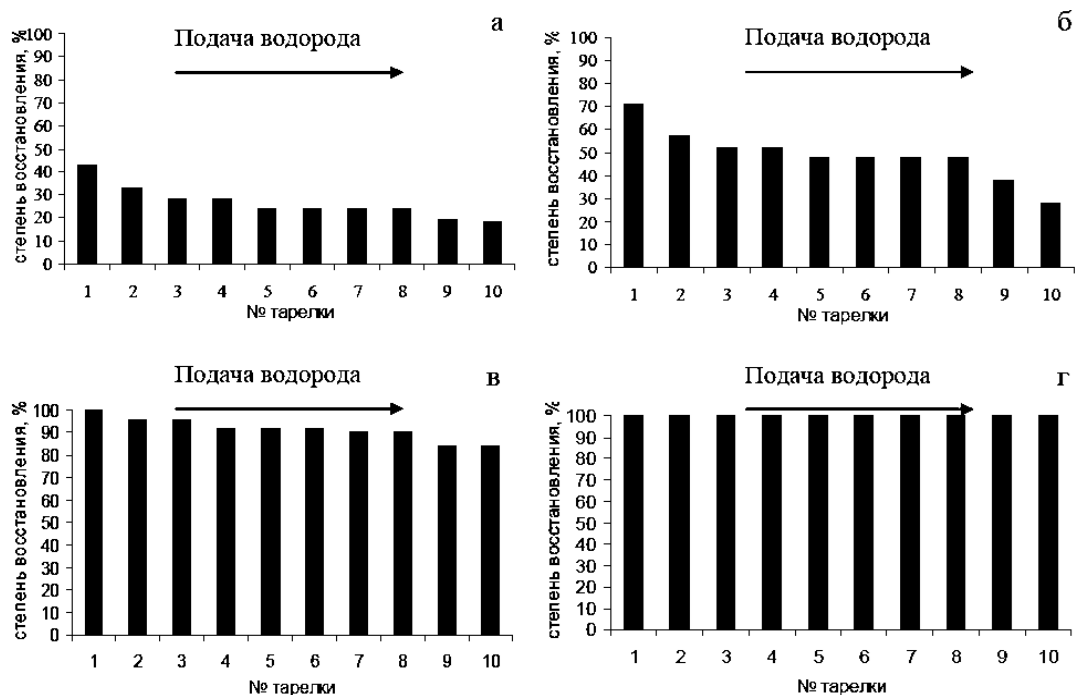


Рисунок 4.4 – Гистограммы зависимости степени восстановления на различных тарелках в разные промежутки времени при насыпке 6 г  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на каждую

На рисунке 4.5 представлены микрофотография и рентгенограмма полученного продукта восстановления.

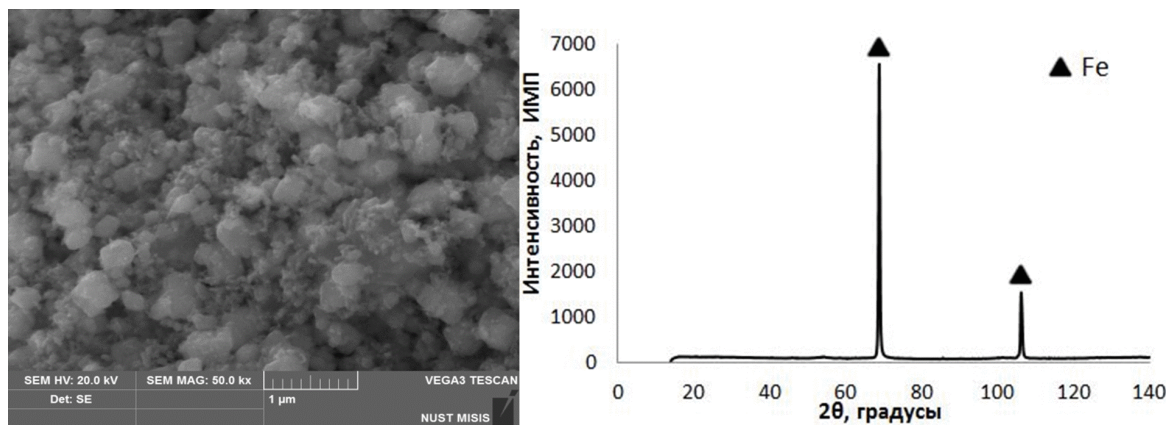


Рисунок 4.5 – Микрофотография и рентгенограмма нанопорошка железа, полученного в центре вертикальной печи при 400 °С

Микрофотография образца показывает, что частицы полученного нанопорошка железа обладают округлой формой. Рентгенограмма продукта показала, что в нем содержится чистая металлическая фаза.

Таким образом, процесс получения НП железа восстановлением в тонких слоях с помощью вертикальной печи достаточно производителен за счет высокой поверхности



размещения порошков (высокой эффективности использования пространства внутри рабочей зоны). Однако недостатки метода представляют собой прерывность процессов для сбора продуктов и смены исходных порошков, неравномерное восстановление вдоль реактора (вследствие затруднения доставки водорода в нижнюю часть реактора) тоже приводит к увеличению общей длительности одной смены.

#### 4.2 Исследование процессов получения нанопорошка Fe в тонких слоях на поверхности магнитного барабана

Проведено исследование кинетики получения НП Fe водородным восстановлением наноразмерного оксида магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в тонких слоях на поверхности магнитного барабана (МБ). Удельная плотность насыпки частиц порошка (распределение частиц на поверхности) составляет при этом  $\gamma_1 = 0,014 \text{ г/см}^2$  (эквивалентно слою толщиной 0,2 мм, насыпная плотность нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при этом составляет  $0,70 \text{ г/см}^3$ ). Показано, что частицы порошка выстраиваются в виде отдельных дендритов (рисунок 4.6).

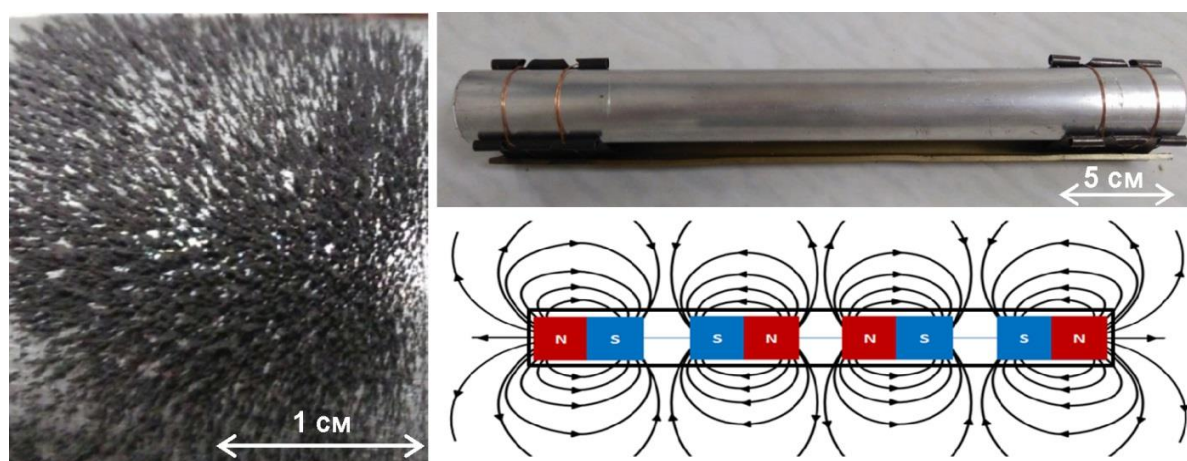


Рисунок 4.6 – Внешний вид МБ с схематичным распределением магнитной индукции изнутри и строение частиц НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при их насыпке на поверхности МБ

Такое строение частиц порошка можно считать тонким слоем. В этом случае влияние молекулярной диффузии газа-восстановителя по межагрегатным крупным порам в слое порошка на кинетику восстановления наночастиц настолько мало (по сравнению с влиянием диффузии по нанопорам в агрегатах частиц и межагрегатным нанопорам), что кинетические кривые восстановления нанопорошка, фактически независимо от толщины слоя его насыпки, являются характерными для данного нанooksида при данной температуре и данном условии осуществления взаимодействия  $\text{H}_2$  с частицами твердого вещества.

Полученные данные использовали для построения кинетических кривых  $\alpha = f(\tau)$  (рисунок 4.7). Видно, что высокая скорость восстановления образцов достигается при сравнительно невысоких температурах. Увеличение температуры от 400 до 450 °С позволяет сократить время восстановления более, чем в два раза.

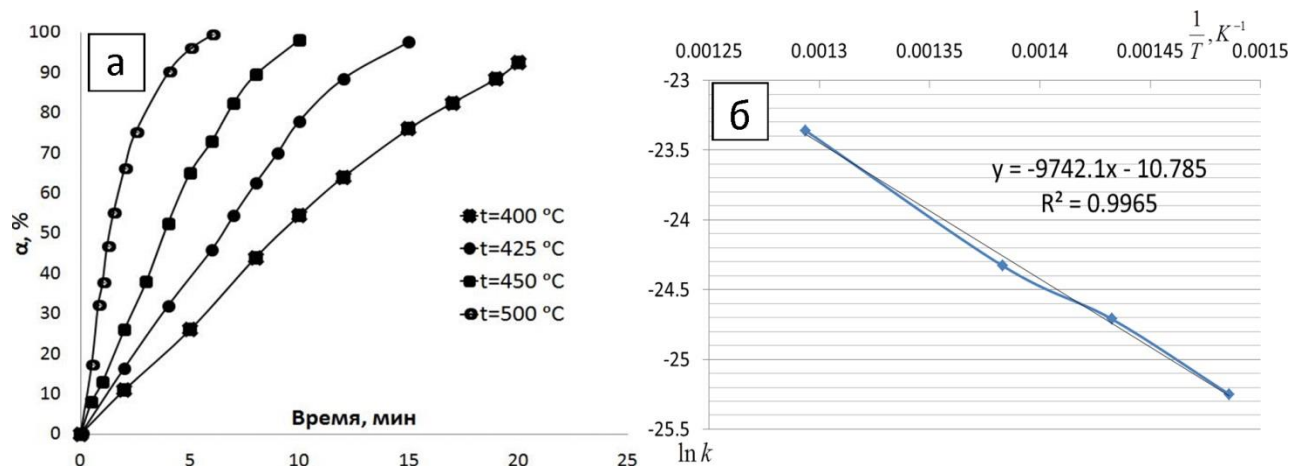


Рисунок 4.7 – Изменение степени восстановления НП  $Fe_3O_4$  во времени (а) и линейаризация уравнения Аррениуса для определения энергии активации восстановления (б)

Следует отметить, что кинетическим кривым восстановления НП  $Fe_3O_4$  фактически не свойственен инкубационный период, который, как правило, характерен для процессов газофазного восстановления порошков микронной крупности и более.

Константы скорости процесса восстановления  $k$  НП  $Fe_3O_4$  на поверхности магнитного барабана рассчитывали по кинетическому уравнению, соответствующему модели Мак-Кевана. Величину кажущейся энергии активации восстановления  $E$  в изотермических условиях определяли по преобразованному уравнению Аррениуса.

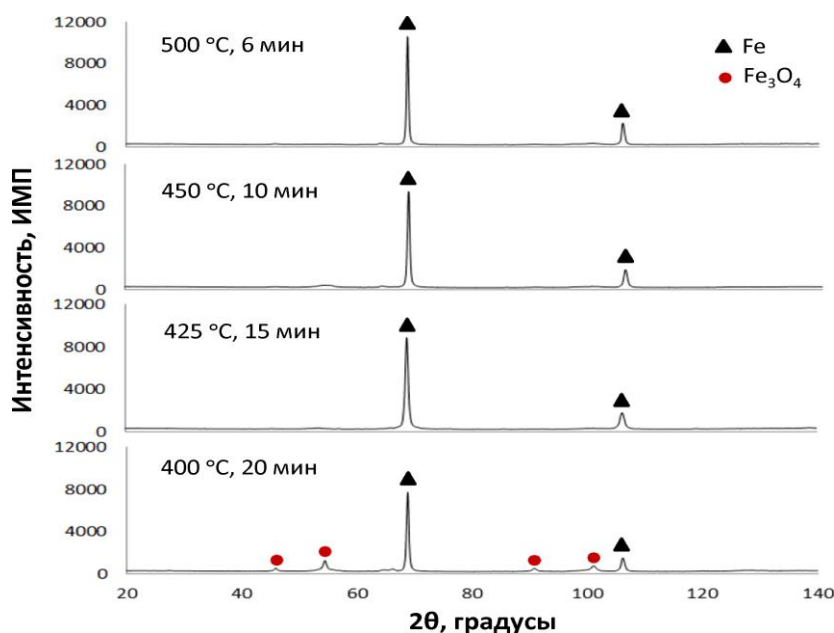
Результат расчета констант скорости восстановления НП  $Fe_3O_4$  на поверхности магнитного барабана и энергии активации восстановления представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Кинетические параметры процессов восстановления НП  $Fe_3O_4$  на поверхности магнитного барабана

Температура, °С	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$ , м/с	Энергия активации $E$ , кДж/моль
400	108,1	81
425	185,4	
450	271,6	
500	716,7	

Расчет констант скорости процессов восстановления показал, что при установленном тонком слое насыпки исходного магнетита скорость восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности магнитного барабана примерно в десять раз больше, чем при осуществлении процессов восстановления в условиях вихревого и неподвижных слоев без наложения и с наложением магнитного поля. Величина кажущейся энергии активации восстановления при этом составляет 81 кДж/моль.

На рисунке 4.8 представлен результат рентгенофазового анализа полученных продуктов восстановления при 400, 425, 450 и 500 °С.



а) 400 °С, 20 мин; б) 425 °С, 15 мин; в) 450 °С, 10 мин; г) 500 °С, 6 мин.

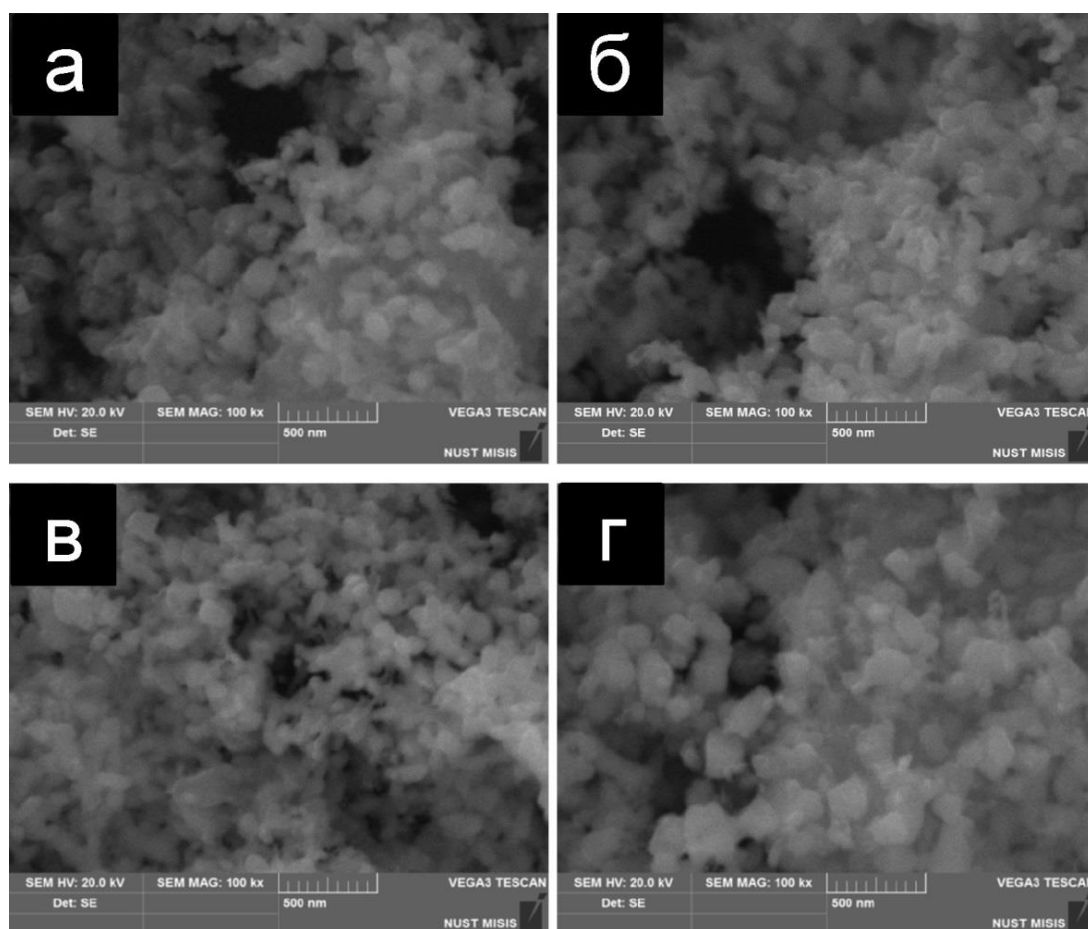
Рисунок 4.8 – Рентгенограммы продуктов восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности МБ

Показано, что в этих образцах содержатся как металлическая так и остаточная оксидная фаза. За 20 минут выдержки при 400 °С количество остаточного оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляет 5,8 масс. %, что хорошо согласуется с кинетической кривой восстановления. Для образцов, полученных после 15 минут выдержки при 425 °С, 10 минут при 450 °С и 6 минут при 500 °С, наблюдается фактически их полное восстановление.

На рисунке 4.9 показана микрофотография образцов продуктов восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в тонком слое на поверхности магнитного барабана. Показано, что полученные наночастицы всех образцов обладают округлой формой и частично склоны к агрегации.

Также установлено, что образцы, восстановленные при 450 °С за 10 минут и при 425 °С за 15 мин состоят из более мелкодисперсных наночастиц по сравнению с образцами, которые получают в условиях 400 °С – 20 минут, 500 °С – 6 минут (таблица 4.2). Это говорит о том, что помимо случая восстановления образцов при высоких температурах

длительная выдержка даже при пониженных температурах также способна приводить к сильному агрегированию и росту частиц восстановленного порошка.



а) 400 °С, 20 мин; б) 425 °С, 15 мин; в) 450 °С, 10 мин; г) 500 °С, 6 мин

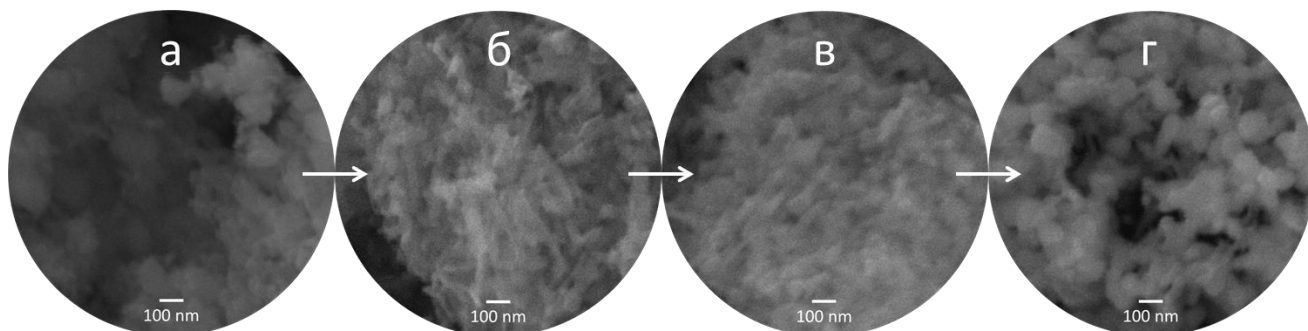
Рисунок 4.9 – Микрофотографии продуктов восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности МБ

Таблица 4.2 – Дисперсные характеристики продуктов восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности магнитного барабана

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер $D_{\text{ср}}$ , нм
400 °С, 20 минут	9,3	85
425 °С, 15 минут	9,1	84
450 °С, 10 минут	9,6	79
500 °С, 6 минут	8,1	94

Таким образом, восстановление нанодисперсного оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в рассматриваемых температурно – временных условиях, обеспечивая достаточно высокую скорость процесса, позволяет получить довольно высокую дисперсность полученного нанопорошка железа.

Также было проведено изучение эволюции процесса формирования наночастиц в ходе восстановления образцов НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности МБ в зависимости от степени превращения образцов. Микрофотографии образцов показывают, что наночастицы исходного образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  главным образом имеет округлую форму (рисунок 4.10а). В ходе процессов восстановления, округлые оксидные частицы превращаются в игольчатые (рисунок 4.10б). Затем, при дальнейшей выдержке эти игольчатые частицы постепенно переходят в игольчато-округлые с одновременным ростом самих частиц (рисунок 4.10в).



а) исходный  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; б) при  $\alpha = 23\%$ ; в) при  $\alpha = 59\%$ ; г) при  $\alpha = 100\%$

Рисунок 4.10 – Эволюция формирования металлических наночастиц в ходе восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $450^\circ\text{C}$  на поверхности МБ в зависимости от степени превращения образцов

Полученный результат можно объяснить тем, что в начальные моменты образованные металлические частички упорядочиваясь по индукционным линиям действующего электромагнитного поля, приобретают игольчатую форму. В дальнейшем со стремлением уменьшения свободной энергии Гиббса частички агрегируют (слипаются) друг с другом по продольным осям и непрерывно растут. Затем в результате протекания процессов поверхностной диффузии потоков веществ вокруг центра тяжести частиц происходит закругление их формы. И наконец, образованные металлические наночастицы железа опять приобретают округлую форму (рисунок 4.10г).

#### 4.3 Исследование процессов получения нанопорошков Ni и Co в тонких слоях на поверхности магнитного барабана

С целью исследования кинетики процессов получения НП никеля и кобальта водородным восстановлением их оксидных соединений в тонких слоях на поверхности магнитного барабана, в качестве исходных материалов были получены образцы порошковых смесей оксидных и металлических частиц  $\text{NiO}(+\text{Ni})$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(+\text{Co})$  с отношением по массе  $2\text{NiO}:1\text{Ni}$  и  $1\text{Co}_3\text{O}_4:1\text{Co}$ , соответственно. При этом металлические НП Ni и Co брали из

продуктов восстановления  $\text{NiO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в неподвижном слое с полем (их свойства описаны в предыдущей главе). Порошковые смеси гомогенизируют в мельнице «Fritsch - Pulverisette 2». Полученные порошковые смеси являются магнитными и были размещены на поверхности магнитного барабана в тонких слоях. Величина удельной плотности насыпки составляла  $\gamma_2 = 0,021 \text{ г/см}^2$  и  $\gamma_3 = 0,026 \text{ г/см}^2$  для образцов НП  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (что эквивалентно слоям толщиной 0,24 и 0,25 мм, соответственно, а насыпная плотность исходных образцов НП  $\text{NiO}(+\text{Ni})$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(+\text{Co})$  при этом составляет 0,88 и 1,03  $\text{г/см}^3$ , соответственно).

Константы скорости восстановления  $k$  (м/с) НП оксидов металлов на поверхности магнитного барабана рассчитываются по модели Мак-Кевана. Величина кажущейся энергии активации восстановления  $E$  в изотермических условиях определяется по преобразованному уравнению Аррениуса.

На рисунке 4.11 показаны результат микроскопического и рентгенографического анализа исходных образцов для исследования. Показано, что в образцах наблюдается достаточно высокая степень гомогенизации частиц порошков.

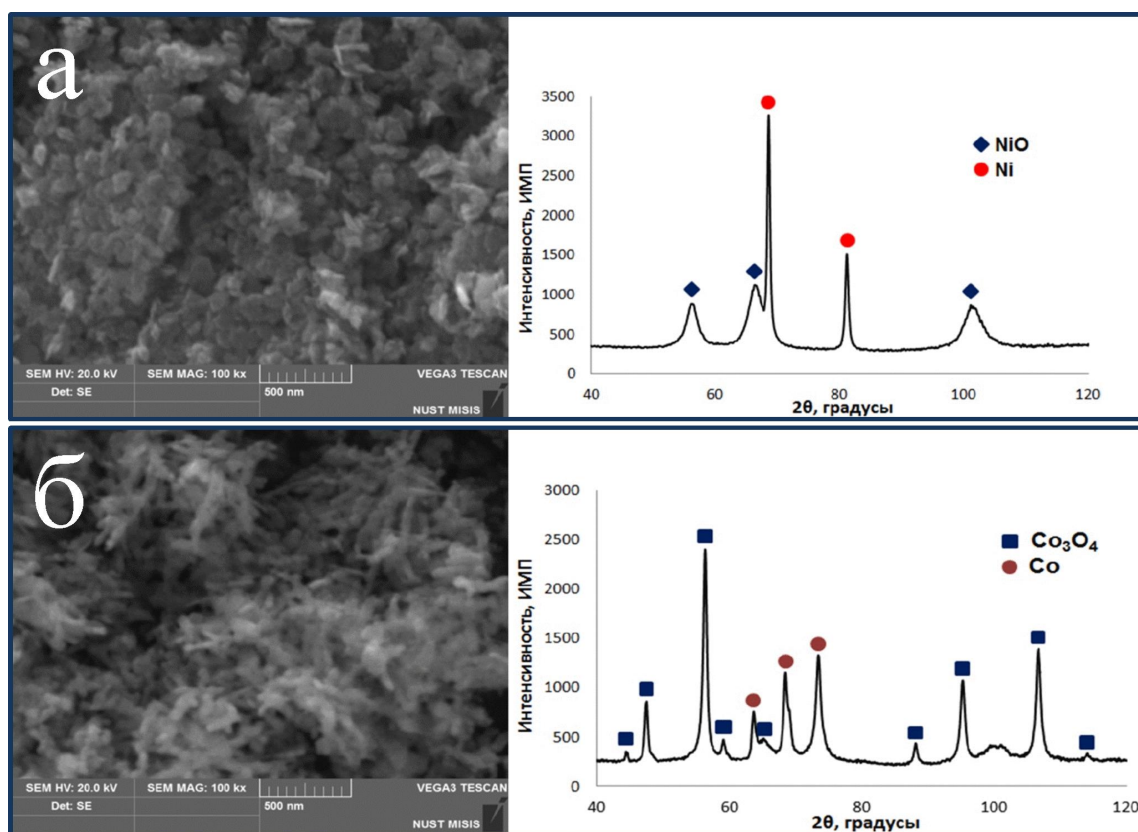


Рисунок 4.11 – Микрофотография и рентгенограмма образцов  $\text{NiO}(+\text{Ni})$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4(+\text{Co})$

Рентгенограммы подтверждают двухфазный состав образцов, а именно металлические фазы  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и оксидные фазы  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



На рисунках 4.12, 4.13 представлены кинетические зависимости процессов восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в тонких слоях на поверхности магнитного барабана.

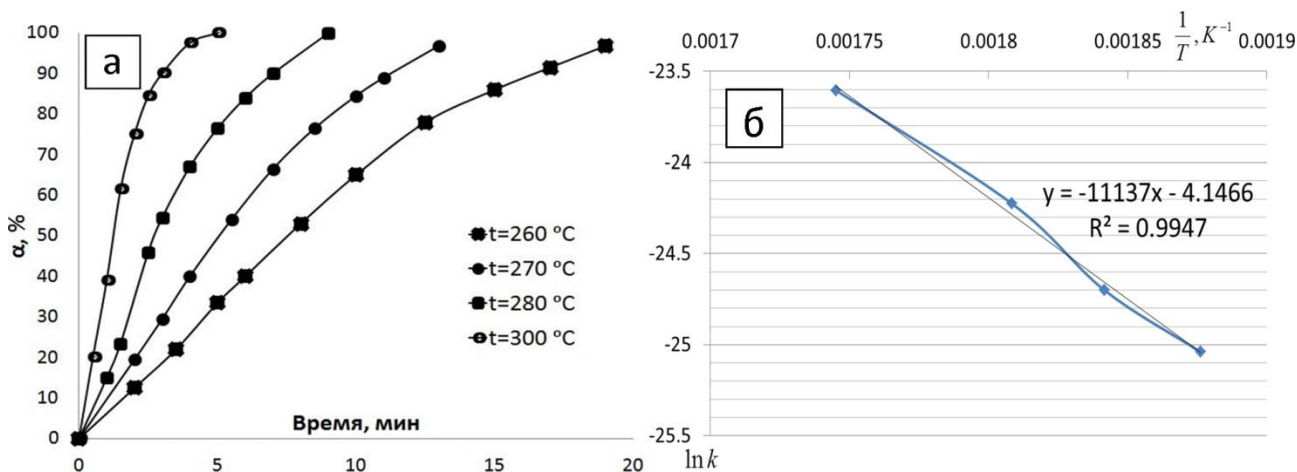


Рисунок 4.12 – Изменение степени восстановления НП NiO во времени (а) и линейаризация уравнения Аррениуса для определения энергии активации восстановления (б)

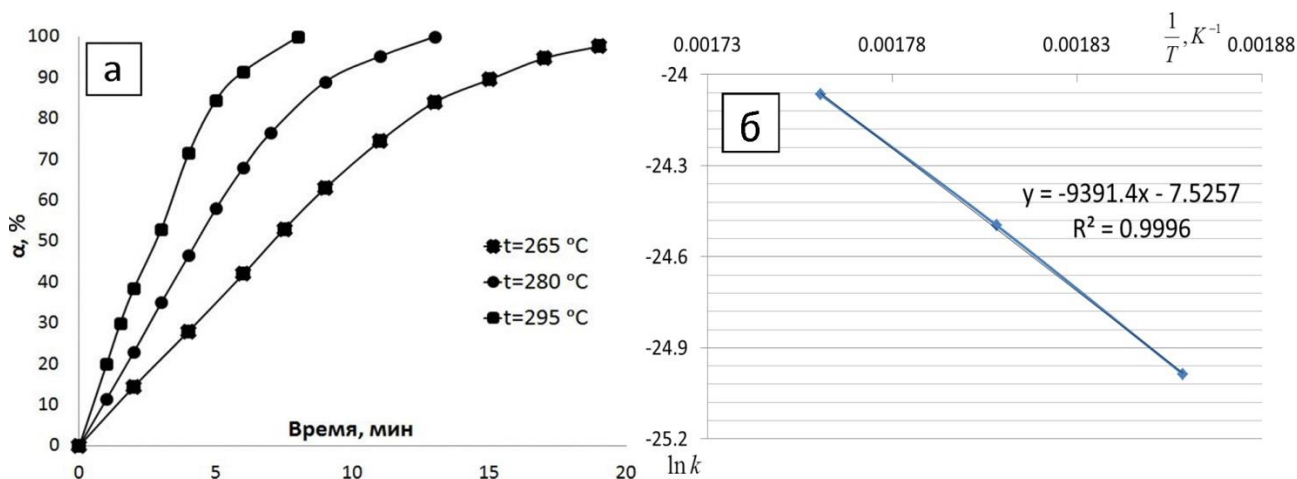


Рисунок 4.13 – Изменение степени восстановления НП Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> во времени (а) и линейаризация уравнения Аррениуса для определения энергии активации восстановления (б)

Полученный результат изучения кинетики восстановления подтверждает, что процесс восстановления порошков в тонких слоях протекает с достаточно высокой скоростью.

Расчет констант скорости восстановления (таблица 4.3) показывает, что процесс получения НП металлов никеля и кобальта в тонких слоях на поверхности магнитного барабана значительно интенсифицируется (от 3 до более, чем в 10 раз) по сравнению с рассмотренными случаями восстановления в вихревом и в неподвижных слоях. Величина кажущейся энергии активации процессов восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при этом составила 93 и 78 кДж/моль, соответственно. Полученная величина энергии активации позволяет

сделать вывод, что общий процесс восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> протекает в смешанной области реагирования.

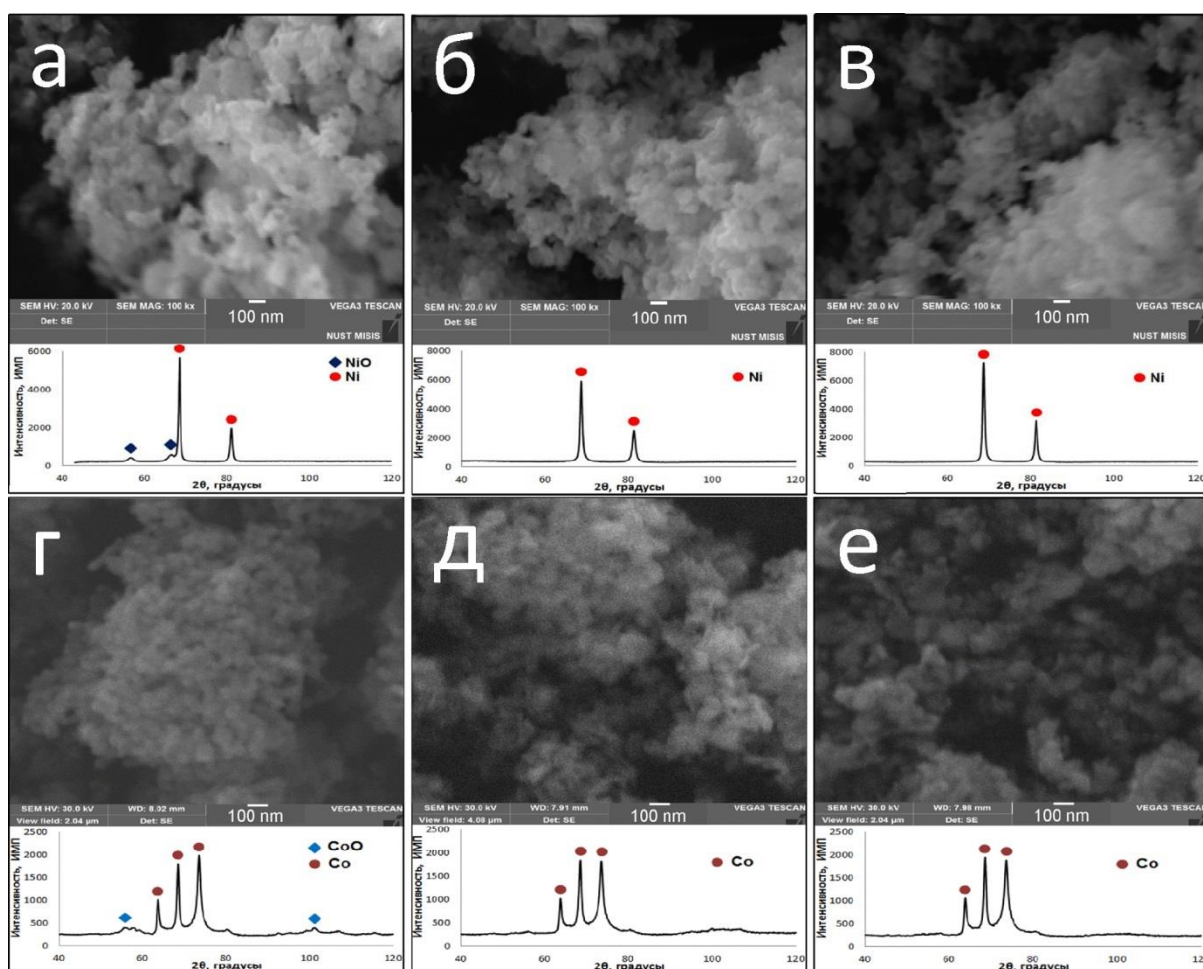
Таблица 4.3 – Кинетические параметры процессов восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхности магнитного барабана

Образец	Температура, °C	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$ , м/с	Энергия активации $E$ , кДж/моль
NiO	260	133,4	93
	270	187,3	
	280	301,5	
	300	560,8	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	265	140,7	78
	280	229,6	
	295	353,7	

На рисунке 4.14 представлены микрофотографии и рентгенограммы продуктов восстановления НП NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхности магнитного барабана в условии тонких слоев. Показано, что результат микроскопического и рентгенофазового анализа хорошо согласуется с кинетическими данными. Восстановление образцов НП NiO при 280 и 300 °C с выдержками 9 и 5 мин, соответственно, позволяет получить однофазный состав продуктов – наночастицы металлической фазы Ni. В образце, восстановление которого проведено в условиях 260 °C – 19 мин, кроме металлической фазы остается некоторое количество оксидной фазы NiO (3,6 масс. % по результату количественного рентгенофазового анализа). В случае восстановления НП Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в образце, полученном после 19 мин при 265 °C присутствует малое количество остаточного оксида кобальта CoO (4,1 масс. % по данным расчета рентгенограммы). Выдержка образцов при 280 и 295 °C в течение 13 и 8 минут, соответственно, позволяет получить их полное восстановление. Анализ морфологии наночастиц полученных образцов показал, что образцы продуктов восстановления главным образом состоят из частиц округлой формы.

Результат измерения удельной поверхности и расчет соответствующей величины среднего размера наночастиц полученных образцов показал, что продукты восстановления обладают достаточной высокой дисперсностью (таблица 4.4).





а) NiO, 260 °C, 19 мин; б) NiO, 280 °C, 9 мин; в) NiO, 300 °C, 5 мин

г) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 265 °C, 19 мин; д) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 280 °C, 13 мин; е) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 295 °C, 8 мин

Рисунок 4.14 – СЭМ микрофотографии и рентгенограммы продуктов восстановления НП NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхности магнитного барабана

Таблица 4.4 – Дисперсные характеристики продуктов восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхности магнитного барабана НП на поверхности магнитного барабана

Образец		Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер $D_{ср}$ , нм
NiO	260 °C, 19 минут	9,5	72
	280 °C, 9 минут	9,8	69
	300 °C, 5 минут	9,0	75
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	265 °C, 19 минут	8,9	77
	280 °C, 13 минут	8,5	79
	295 °C, 8 минут	7,6	89

#### 4.4 Вывод по четвертой главе

1) Проведено исследование кинетики восстановления НП  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с помощью установки вертикальной печи. Выявлено, что при толщинах слоя порошка  $\delta > 1$  мм наблюдается близкая к линейной зависимость времени восстановления от толщины слоя насыпки. А при тонких слоях насыпки ( $\delta < 1$  мм) время восстановления постепенно перестает зависеть от толщины слоя и характерно для восстановления нанопорошка при данной температуре. При восстановлении в тонких слоях толщина слоя не оказывает значительного влияния на морфологию и дисперсность полученных НП металлов. Восстановление НП за пределами тонких слоев приводит к широкому распределению частиц по размерам вследствие протекания слоевого восстановления (неравномерного восстановления порошков по объему слоя насыпки).

2) Показано, что преимуществом вертикальной печи является увеличенная производительность благодаря высокой эффективности использования пространства внутри рабочей зоны. Недостаток метода заключается в необходимости прерывания процессов для сбора продуктов и смены исходных порошков. Кроме этого градиент степени восстановления оксидных порошков вдоль реактора тоже приводит к увеличению общей длительности одной смены.

3) Проведено исследование кинетики восстановления НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в тонких слоях на поверхности магнитного барабана и свойств полученных продуктов. Установлено значительное повышение скорости восстановления (константы скорости восстановления повышаются более, чем в 10 раз по сравнению с рассмотренными в предыдущей главе методами осуществления процессов восстановления). Продукты восстановления – наночастицы металлов (Fe, Ni, Co) обладают достаточно высокой дисперсностью.

4) Установлена эволюция процесса формирования наночастиц в ходе восстановления образцов НП  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности МБ в зависимости от степени превращения образцов.

## 5 ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

### 5.1 Кинетика водородного восстановления наноразмерных частиц в тонких слоях

С целью повышения скорости процесса восстановления частиц оксидов триады железа (Ni, Co, Fe) принимавшиеся меры сводились в первую очередь к уменьшению размера частиц для увеличения удельной межфазной поверхности «твердое тело – газ-восстановитель». Но даже использование достаточно мелких частиц оксидов не обеспечивали высоких скоростей восстановления, которые можно было бы теоретически ожидать при таком увеличении удельной поверхности.

На рисунках 5.1, 5.2 приведены литературные данные крупных исследователей по восстановлению водородом оксидов железа различной дисперсности и при различных температурах [57, 58].

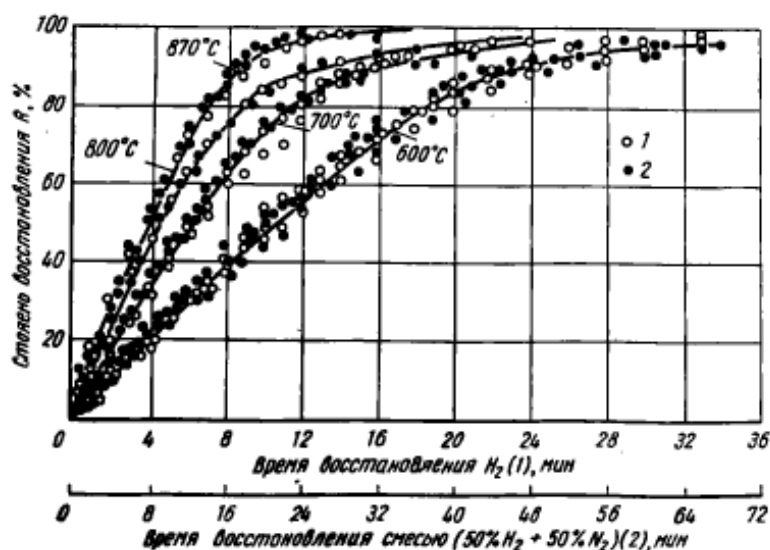
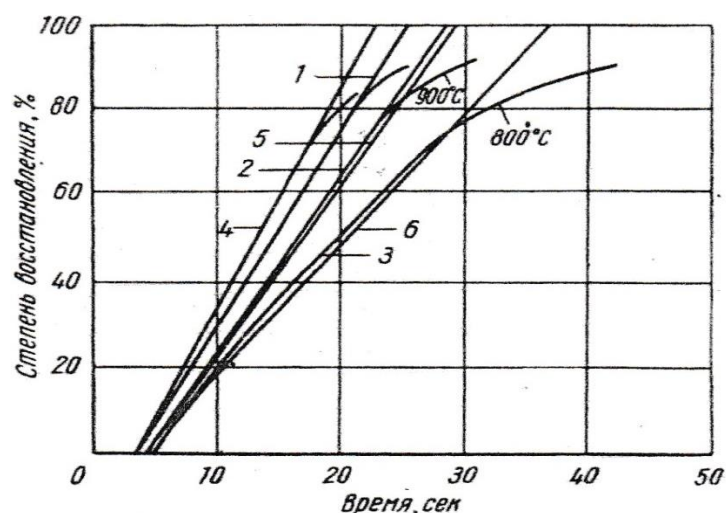


Рисунок 5.1 – Зависимость степени восстановления окатышей из вюстита диаметром 3-5 мм от времени [58]

Из рисунка 5.1 видно, что при температуре 600 °C для достижения полного восстановления миллиметровых окатышей вюстита требуется более 30 минут.

Из рисунка 5.2 очевидно, что при водородном восстановлении мелких рудных частиц магнетита (размером 72 и 154 мкм) для достижения степени восстановления порядка 80 % нужна выдержка примерно 30 сек при достаточно высокой температуре, 800 °C.



1 - 72 мкм, 1000 °С, 1 - 72 мкм, 900 °С, 3 - 72 мкм, 800 °С, 4 - 103 мкм, 1100 °С, 5 - 154 мкм, 900 °С, 6 - 154 мкм, 800 °С

Рисунок 5.2 – Степень восстановления рудных частиц магнетита водородом в зависимости от времени при различных температурах [57]

Для повышения скорости восстановления предпринимались попытки увеличить скорость газового потока, омывающего частицу оксида, в том числе использование установок с кипящим или фонтанирующим слоем, взвешенное состояние. Однако, эти меры не дали ожидаемого эффекта. Например, весьма привлекательны реакторы с кипящим слоем (и, как разновидность «пылевое облако»), которым посвящены многочисленные публикации. Однако, практика показывает, что в реакторах кипящего слоя целесообразно обрабатывать твердые частицы размером от микрона до десятков миллиметров. Слишком тонкие материалы имеют склонность к спеканию или выносу из реактора. Слишком грубые материалы склонны к неравномерному кипению и выбросам.

Рассмотрим кинетические характеристики восстановления вначале для неподвижного тонкого слоя наноразмерных частиц магнетита  $Fe_3O_4$ , расположенного на плоских тарелочках в вертикально расположенном реакторе, который нагревается вертикально расположенной печью. Навеска составляла 1,67 г. Слой порошка на тарелочке имеет толщину 0,5 мм. Температура восстановления установлена 400 °С. Газ-восстановитель (в нашем случае водород) проходит сверху вниз, омывая тарелочки с порошком.

Водород проникает в слой на некоторую глубину. Обозначим объем, в который проникает водород как реакционный слой. Скорость убыли веса кислорода (оксида) в реакционном слое составит:

$$\frac{-dG(\tau)}{d\tau} = KS(\tau)(P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*), \quad (5.1)$$

где  $G(\tau)$  – вес непрореагировавшей части частицы оксида в момент времени  $\tau$ ;  $S(\tau)$  – поверхность непрореагировавшей части частицы;  $K$  – константа скорости;  $P_{H_2}^0$ ,  $P_{H_2}^*$  – начальное (исходное) и равновесное парциальное давление  $H_2$ , соответственно.

Величина  $G(\tau)$  связана с радиусом  $r(\tau)$  соотношением:

$$G(\tau) = \frac{4}{3} \pi r^3(\tau) m d_0, \quad (5.2)$$

где  $m$  – число частиц, принимающих участие в процессе восстановления в момент времени  $\tau$ ,  $d_0$  – содержание кислорода в оксиде.

Диаметр частиц порошка равен примерно 60 нм. Слой порошка на тарелочке имеет толщину 0,5 мм. Примем, что в таком тонком слое водород проникает на всю толщину слоя (можно пренебречь влиянием молекулярной диффузии водорода по межагрегатным крупным порам в слое порошка на кинетику общего процесса восстановления). В соответствии с [146, 147] скорость движения фазовой границы магнетит-железо составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  см/сек. В этом случае время восстановления слоя магнетита составит около 0,015 сек. Рассчитаем время восстановления в условиях традиционного механизма. Используем для этого константы скорости восстановления магнетита до железа водородом, приводимые в работах [146-148]:

$$K_1 = 2 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-14600}{RT}\right), \quad (5.3)$$

Навеска составляет 1,67 г, удельная поверхность частиц - 22 м<sup>2</sup>/г. Тогда скорость восстановления составит 7,49 г/сек, а время восстановления навески должно составлять 0,22 сек. В действительности время для достижения полного восстановления навески составляет больше 30 минут.

Аналогичным образом можно рассмотреть процесс восстановления, когда он находится в диффузионной области.

Для диффузионного режима [146] для скорости процесса восстановления оксида металлов обычно используют следующее выражение:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3D^p (C_{H_2}^0 - C_{H_2}^*)}{r_0^2 d_0 [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]}, \quad (5.4)$$

где  $D^p$  – коэффициент диффузии в порах;  $C_{H_2}^0$  и  $C_{H_2}^*$  – исходная и равновесная концентрация газа-восстановителя;  $\alpha$  – степень восстановления;  $r_0$  – наружный радиус частицы.

Для расчета радиуса невосстановленной части сферического образца используют выражение:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{D^p K (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*)}{d_0 [D^p + KRT(r - \frac{r^2}{r_0})]}, \quad (5.5)$$

Расчет по этим формулам с использованием констант, установленных в работах [57, 146, 149, 150] показывает, что для восстановления наноразмерных частиц магнетита или вюститита требуются десятые и сотые доли секунды. Эти значения во много раз отличаются от экспериментальных данных, аналогично тому, что имеется для химического режима восстановления. Эксперименты показывают, что при повышении температуры до 450 °С за 5 мин., степень восстановления составила всего около 65 %.

Диффузия газа-восстановителя к реакционной поверхности и реакция на межфазной границе обе могут проходить с сопоставимыми скоростями, и тогда они обе влияют на суммарную скорость восстановления.

Для расчетов кинетики процесса можно использовать уравнения, приведенные в работах [146, 151, 152], зависимости степени восстановления от времени для смешанной области реагирования, т.е. при совместном влиянии реакции на межфазной границе и диффузии в конечных продуктах реакции.

$$\frac{k_1}{r_0 d_0} (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*) \tau = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] + \frac{\alpha T k_1 r_0}{D^p} [\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{2}], \quad (5.6)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции, г/(см<sup>2</sup>·с·ат);  $\tau$  – время, с;  $\alpha$  – степень восстановления, в долях единицы.;  $T$  – температура, К;  $D^p$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Расчет по вышеприведенной формуле (5.6) для смешанного режима показывает, что для достижения степени восстановления порядка 90% наночастиц размером 60 нм требуется примерно 0,1 сек, и до степени восстановления 95% – 0,12 сек.

Расчет для чисто химического режима восстановления [150] также показывает, что для достижения полного восстановления наночастиц требуются десятые доли секунды.

В реальности экспериментально установлено, что для восстановления наночастиц до приемлемых степеней восстановления требуется время в десятки и сотни раз большее.

Как показано в предыдущей главе, при тонких слоях оксидных нанопорошков (порядка десятых долей миллиметра) время восстановления перестает зависеть от толщины слоя (т.е. молекулярная диффузия газовых фаз по межагрегатным крупным порам в слое порошка не играет определяющую роль в лимитировании кинетики общего процесса восстановления) и характерно для восстановления нанопорошка при данной температуре и данных условиях взаимодействия  $H_2$  с частицами твердого тела. При этом зафиксированное время достаточно большое (для наночастиц  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  время восстановления при 400 °С составляет больше 30 мин). Это свидетельствует о том, что механизм, использовавшийся для описания кинетики газофазного восстановления сравнительно крупных беспористых частиц оксидного материала (микронных, миллиметровых гранул, кусков...) неприемлем для наноразмерных пористых систем. Требуется другая модель восстановления.

Анализ литературных данных показывает, что приводимые в литературе формулы применимы для частиц крупностью в микронном диапазоне и более.

Следовательно, при переходе в наноразмерную область изменяется механизм процесса восстановления оксидов металлов, требуется другая модель их взаимодействия с водородом.

## 5.2 Модель водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов

При построении модели необходимо иметь ввиду следующие факторы. Как правило, в системе наноразмерных частиц всегда образуются пористые агрегаты. Специфической особенностью наноразмерных частиц является большая величина удельной поверхности, и, следовательно, большая доля поверхностных атомов. Если принять толщину поверхностного слоя равной 5 атомным слоям [13], что составляет примерно 1 нм, то для частиц диаметром 60 нм объем поверхностного слоя составит около 10%, а для частиц диаметром 10 нм - 50%. При разработке механизма и кинетики процесса восстановления, необходимо учитывать это обстоятельство. Дело в том, что поверхностные атомы обладают особыми свойствами. В свое время на это обратили внимание Гарнер и Бленч и затем Гиншельвуд [148, 153]. Последний, применительно к углероду, отмечает, что поверхностные «атомы находятся, по-видимому, в состоянии, промежуточном между состоянием атомов твердого и газообразного углерода». Это соответствует представлению о природе поверхностей, состоящих из атомов с разной степенью насыщенности. Аналогичное явление было обнаружено позднее [149]. При восстановлении закиси железа в начальный период до степени восстановления 10 – 12 % скорость восстановления значительно больше, чем в последующем. Это объясняется тем, что

в начальный период идет взаимодействие водорода с поверхностными атомами с более высокой энергией.

Необходимо иметь также ввиду, что диаметр пор в агрегатах наночастиц и определенная доля межагрегатных пор меньше или сравнимы с длиной свободного пробега молекул  $H_2$ . При этом изменяется характер диффузии водорода в порах. На поверхности агрегатов и самих наночастиц образуется ламинарный пограничный слой (ЛПС).

Восстановление наноразмерных частиц оксидов металлов водородом представляет собой гетерогенную химическую реакцию, в ходе которой водород из газовой фазы вступает в химическую реакцию на поверхности оксида. Скорость процесса в данном случае определяется двумя факторами: скоростью химической реакции и скоростью переноса молекул водорода из газовой фазы к поверхности оксида.

Схематически соотношение скоростей двух стадий процесса представлено в таблице 5.1. Приемлемое решение этой задачи для пористой системы наночастиц (тем более для агрегатов, состоящих из ансамбля частиц) отсутствует. Поэтому приходится использовать некоторые приближения. В ряде случаев используют предложенный Д.А. Франк-Каменецким «метод равнодоступной поверхности», или «квазистационарный метод». В этом методе принимается, что диффузионный массоперенос и химическая реакция на поверхности не зависят друг от друга. То есть поверхность твердого тела на всех участках не имеет пор и трещин, одинаково открыта – равнодоступна – для диффузии. Такое допущение приемлемо только в определенных случаях и совершенно не применимо для реакции, протекающей на пористом, или, тем более, на порошкообразном материале.

Таблица 5.1 – Соотношение скоростей двух стадий процесса восстановления

Область лимитирования	Лимитирующая стадия	Скорость реакции	Кажущийся порядок	Эффективная константа
<i>Диффузионная область:</i> Быстрая поверхностная реакция, $C_{\text{пов}} = 0$	Диффузия	$V = b \cdot C_{\text{об}}$	$1$	$b$
<i>Кинетическая область:</i> Медленная поверхностная реакция, $C_{\text{пов}} = C_{\text{об}}$	Химическая реакция	$V = K \cdot (C_{\text{об}})^n$	$n$	$K$

где,  $V$  – скорость реакции,  $C_{\text{пов}}$  и  $C_{\text{об}}$  – концентрация газа восстановителя на поверхности частицы и в объеме газа,  $K$  – эффективная константа скорости реакции,  $n$  – кажущийся порядок реакции  $b$  – эффективная константа или коэффициент массопереноса (иногда - коэффициент массопередачи, или константа скорости диффузии).



В ряде случаев в диффузионной кинетике используют представление, сформулированное В. Нернстом о существовании пограничного диффузионного слоя.

Здесь также подразумевается наличие гладкой не пористой поверхности, которая омывается реагирующим газом (или жидкостью). Независимо от скорости газового потока около поверхности всегда существует пограничный слой, который перемещающимся газом не затрагивается. Проникновение реагирующего газа через пограничный слой происходит за счет диффузии и влияет (и может влиять определяющим образом) на скорость химической реакции. Считается, что приближение Нернста о пограничном слое без перемешивания с четкой границей и постоянной толщиной слоя является достаточно грубым. Считается, что более приемлемым является приближение Прандтля о пограничном слое, в котором полагается, что скорость перемещения газа близка к нулю у поверхности твердого вещества и равна скорости газа у верхней границы слоя (рисунок 5.3).

Толщина приведенного диффузионного слоя  $h$  используется в качестве параметра моделей диффузионной кинетики. Предполагается, что это воображаемый неподвижный слой газа (или жидкости) по своему сопротивлению эквивалентный фактическому сопротивлению массопереносу из ядра газового потока к поверхности при данных условиях.

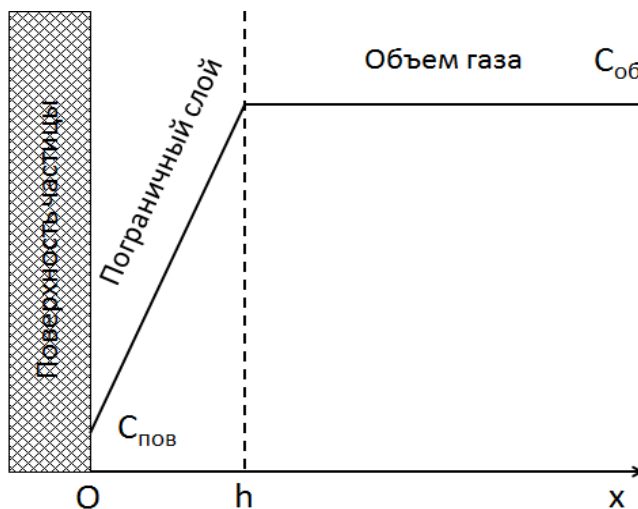


Рисунок 5.3 – Модель распределения концентрации реагента около гладкой реакционной поверхности

Применительно к нашему случаю восстановления наноразмерных оксидов газом ни одно из вышеприведенных приближений в чистом виде не подходит. Дело в том, что при наличии пористости системы наноразмерных частиц создаются специфические условия для образования и «работы» ламинарного пограничного слоя. Кроме того, особенностью реакции восстановления оксидов металлов является тот факт, что вследствие разницы удельных плотностей образованного металла и исходного оксида в процессе восстановления

образуются нанотрещины. При этом основная доля образующихся пор имеет диаметр по порядку величины соответствующий длине свободного пробега молекул водорода.

Можно было бы для плотного оксида представить процесс восстановления состоящим из двух процессов – диффузионного массопереноса и химической реакции. Примем, что на поверхности оксида протекает реакция:



Скорость реакции  $V$ , (моль/м<sup>2</sup>·с) при заданной температуре) составит:

$$V = KS(P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*), \quad (5.8)$$

где  $S$  – удельная поверхность реагирования, м<sup>2</sup>.

Скорость реакции будет определяться количеством водорода, поступающего на поверхность оксида за счет диффузии из объема водорода. Для определения диффузионного потока  $J$  для простоты можно использовать [154] приближенное эмпирическое выражение:

$$J = b (P_{об} - P_{нов}), \quad (5.9)$$

где,  $P_{нов}$  и  $P_{об}$  – парциальное давление газа-восстановителя на поверхности частицы и в объеме газа.

Поскольку скорость реакции на поверхности оксида определяется диффузионным потоком водорода, то можно записать:

$$KP_{нов} = b (P_{об} - P_{нов}), \quad (5.10)$$

отсюда,

$$P_{нов} = \frac{bP_{об}}{K + b}, \quad (5.11)$$

и тогда

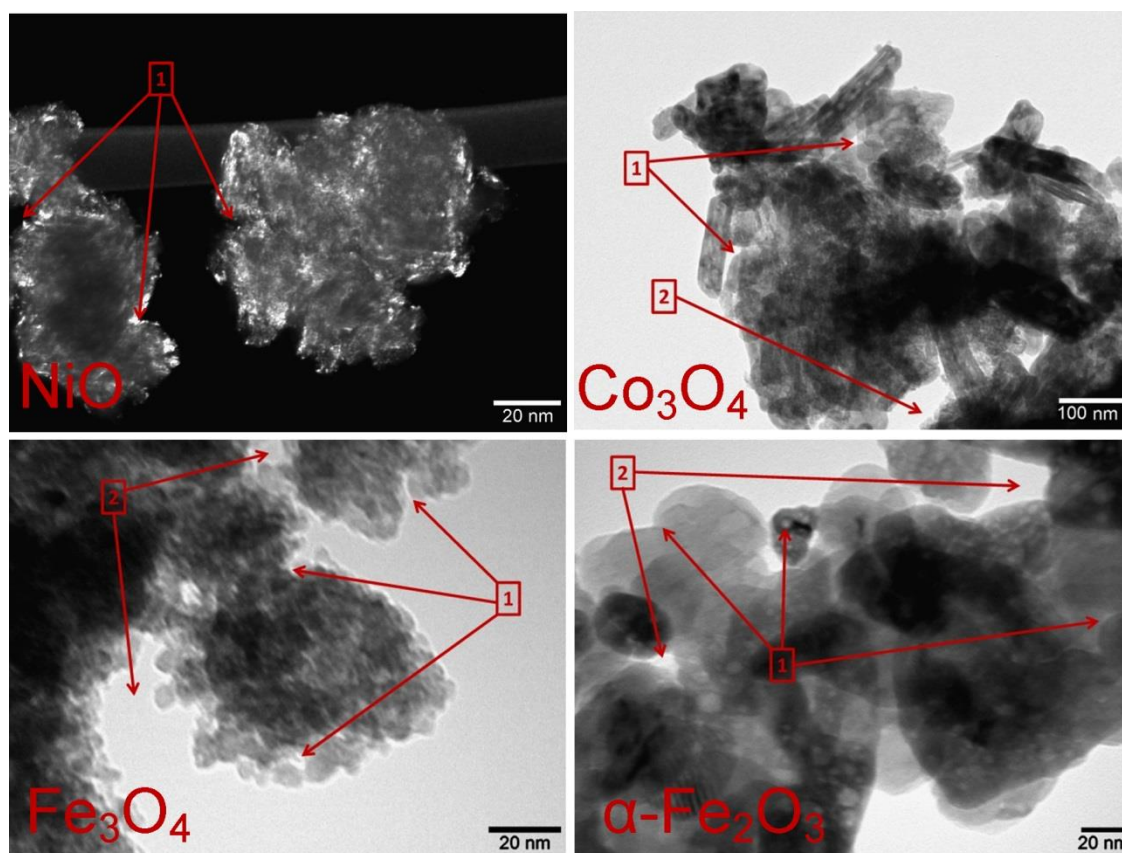
$$V = KP_{нов} = \frac{KbP_{об}}{K + b}, \quad (5.12)$$

Эффективная константа скорости  $K^*$  определяется выражением:

$$K^* = \frac{Kb}{K + b}, \quad (5.13)$$

Величина  $K^*$  зависит от кинетической и диффузионной составляющих. Если химическая реакция идет быстро ( $K \gg b$ ) то  $K^* = b$ , лимитирующей стадией является диффузия. Если же химическая реакция идет медленно, ( $K \ll b$ ), то  $K^* = K$ , лимитирующей стадией является химическая реакция.

Однако как упоминалось выше классические подходы, приемлемые для твердых беспористых материалов неприменимы к пористым материалам. А в случае наноразмерных частиц процесс осложняется следующими обстоятельствами. В отличие от крупных частиц микронного или миллиметрового размера, наночастицы предпочтительно образуют пористые агрегаты. В порошковой системе наночастиц присутствуют нанопоры, в том числе нанопоры в агрегатах частиц и межагрегатные нанопоры, размер которых меньше или сопоставим с длиной свободного пробега молекул газа-восстановителя. Это создает совершенно своеобразные условия для процессов восстановления наноразмерных частиц. Движение газа в порах замедляется. На рисунке 5.4 представлены ПЭМ-микрофотографии образцов наноразмерных оксидов металлов триады железа. Показано, что наночастицы образуют агрегаты, в которых обнаружены различные виды нанопор с размером порядка от несколько до десятков нм.



1 – нанопоры в агрегатах; 2 – межагрегатные нанопоры

Рисунок 5.4 – ПЭМ-микрофотографии образцов наноразмерных оксидов металлов

Таким образом, механизм процессов газофазного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов можно схематически представить следующим образом.

**Первая стадия** – при вдувании водорода в реактор вокруг агрегатов частиц и самих наночастиц образуется ламинарный пограничный слой. К этому в реакторе имеются благоприятные условия. Ламинарные течения имеют место в тонком пограничном слое, при течениях, происходящих с достаточно малыми скоростями, а также при медленном обтекании газом тел малых размеров. В первые моменты соприкосновения водорода с оксидом, когда температура становится достаточной для реагирования, происходит взаимодействие водорода с поверхностными молекулами оксида.



Скорость этой реакции более высокая по сравнению с массивом оксида.

**Вторая стадия** – образование тонкого ламинарного пограничного слоя газовой смеси ( $H_2 + H_2O$ ) вокруг всех частиц, в том числе частиц внутри агрегатов. Учитывая высокую скорость реакции на первой стадии, в тонком ламинарном слое устанавливается равновесие данной реакции (5.14) с константой равновесия:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, \quad (5.15)$$

**Третья стадия** – диффузия водорода в межагрегатных порах и через ламинарный пограничный слой к поверхности оксида и взаимодействие с оксидом.

**Четвертая стадия** – диффузия водорода по нанопорам в агрегатах частиц и через ламинарный пограничный слой к месту реакции на поверхности оксида.

**Пятая стадия** – реакция восстановления оксида на границе фаз.

**Шестая стадия** – газообразный продукт реакции - водяной пар диффундирует в нанопорах внутри агрегатов и через ламинарный пограничный слой.

**Седьмая стадия** – диффузия водяного пара по межагрегатным порам в основной поток газа-восстановителя.

**Восьмая стадия** – диффузия ионов металлов и электронов к зародышам металлов.

Таким образом, вокруг всех частиц, в том числе частиц внутри агрегатов, а также в порах имеется тонкий ламинарный слой газа ( $H_2 + H_2O$ ), *равновесного по отношению к реакции* (5.14). Особенностью ламинарного пограничного слоя является то, что как бы хорошо ни производилось перемешивание газа около поверхности частицы, он

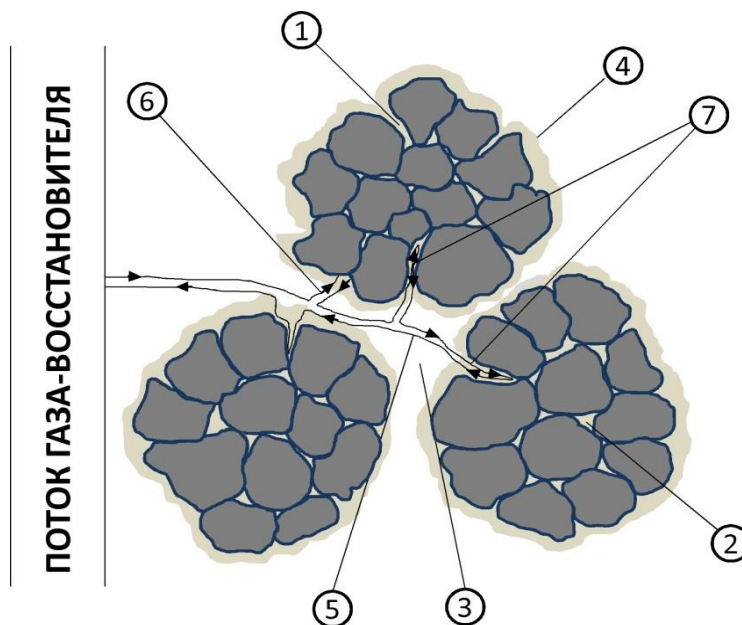
перемешиванием почти не затрагивается. Ламинарный пограничный слой характеризуется большими поперечными градиентами скорости, концентрации (и в общем случае - температуры). Обычно различают пограничный слой в сплошной фазе - внешний, и в дисперсной фазе - внутренний. При восстановлении наноразмерных частиц оксидов металлов имеют место оба вида пограничных слоев. При расчете массопереноса, в общем случае, перенос количества переданной массы ( $M$ ) определяется выражением:

$$M = K_{H_2} \cdot C^* \cdot S \cdot \tau, \quad (5.16)$$

где  $K_{H_2}$  – концентрационный фактор движущей силы процесса массопередачи;  $C^*$  – эффективная концентрация газа-восстановителя (разность между исходной и равновесной парциальной концентрацией водорода);  $S$  – площадь поверхности.

В изучаемом процессе особенностью ламинарного пограничного слоя является, то, что состав газа в нем вблизи к поверхности оксида, соответствует равновесному для реакции (14), и в нем содержание водорода около 80%.

На рисунке 5.5 показаны структура пор и наночастиц в агрегатах и главные стадии процесса водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов в тонком слое.



1, 2 – внешние и внутренние нанопоры в агрегатах; 3 – межагрегатные поры; 4 – ламинарный пограничный слой смеси  $H_2+H_2O$ ; 5 – диффузия водорода и водяного пара по межагрегатным порам; 6 – диффузия водорода и водяного пара через ламинарный пограничный слой; 7 – диффузия водорода и водяного пара по нанопорам в агрегатах

Рисунок 5.5 – Схема механизма восстановления оксидных наноматериалов водородом

Главная проблема в осуществлении процесса восстановления наноразмерных оксидных частиц заключается в том, что при наличии ламинарного пограничного слоя у поверхности оксида, поверхность оксида находится в контакте не с чистым водородом, а с газовой смесью, равновесной по отношению к реакции (5.14). При таком составе газа, восстановление оксидов металлов протекает за счет диффузии водорода через ламинарный пограничный слой. Кроме этого, в тонком слое наночастиц когда диаметр пор сравним с длиной свободного пробега молекул газа, имеет место кнудсеновская диффузия [155].

Кнудсеновская диффузия наблюдается при диффузии в мелких порах, когда диаметр пор сопоставим или меньше длины свободного пробега молекулы, а частота соударений со стенками больше частоты соударений молекул газа друг с другом. Кнудсеновская диффузия является определяющим процессом переноса газообразных веществ при значениях радиуса пор порядка 2 – 50 нм. При наличии в агрегатах наночастиц более крупных пор имеет место и молекулярная диффузия. Таким образом, в тонких слоях наночастиц массоперенос веществ осуществляется молекулярной диффузией в крупных межагрегатных порах, диаметр которых достаточно больше длины свободного пробега газа-восстановителя  $\lambda$  и кнудсеновской диффузией в нанопорах (нанопорах в агрегатах частиц и межагрегатных нанопорах), диаметр которых меньше или соизмерим с величиной  $\lambda$ . При этом разница между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузии может достигать двух порядков. Определить некий эффективный коэффициент диффузии на основе коэффициентов молекулярной и кнудсеновской диффузии, даже с учетом распределения пор по диаметрам не представляется возможным, т.к. необходимо было бы учитывать влияние извилистости пор, а также роль непроточных пор. В этих условиях такой показатель, как радиус наночастицы перестает играть такую роль как для частиц обычной крупности (микронной и больше). На основе анализа экспериментальных данных ряда авторов, к аналогичному выводу пришел Богданди [146]. Он заключает, что для очень малых частиц оксидов скорость восстановления не зависит от радиуса частиц. Очевидно, функцию радиуса наночастиц выполняет величина их удельной поверхности. Тогда целесообразно по экспериментальным данным скорости процесса рассчитывать константы скорости реакции и коэффициенты диффузии, а из значений коэффициента диффузии в порах рассчитывают значения лабиринтного фактора, а также пористость. Таким образом, для определения кинетических характеристик процесса восстановления наноразмерных оксидных частиц в тонких слоях целесообразно использовать эффективную константу скорости с учетом величины удельной поверхности. Выражение для скорости процесса в этом случае можно представить в виде:

$$V = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) S(P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*), \quad (5.17)$$

где  $K$  – эффективная константа скорости, г/(см<sup>2</sup>·сек·ат);  $E$  – величина кажущейся энергии активации, Дж/моль;  $S$  – величина удельной поверхности оксида, см<sup>2</sup>/г.

На основе (5.17), введя поправочный коэффициент  $k^*$ , можно построить, эмпирическое выражение для определения степени восстановления при заданном времени процесса:

$$\alpha(1 + k^* \alpha)^2 = \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) KS(P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*) \tau, \quad (5.18)$$

Величина  $K$  определяется эмпирически по результатам установочного эксперимента.

На рисунке 5.6 приведено сравнение экспериментальных и расчетных по разработанной модели кинетических данных процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в тонких слоях на поверхности магнитного барабана.

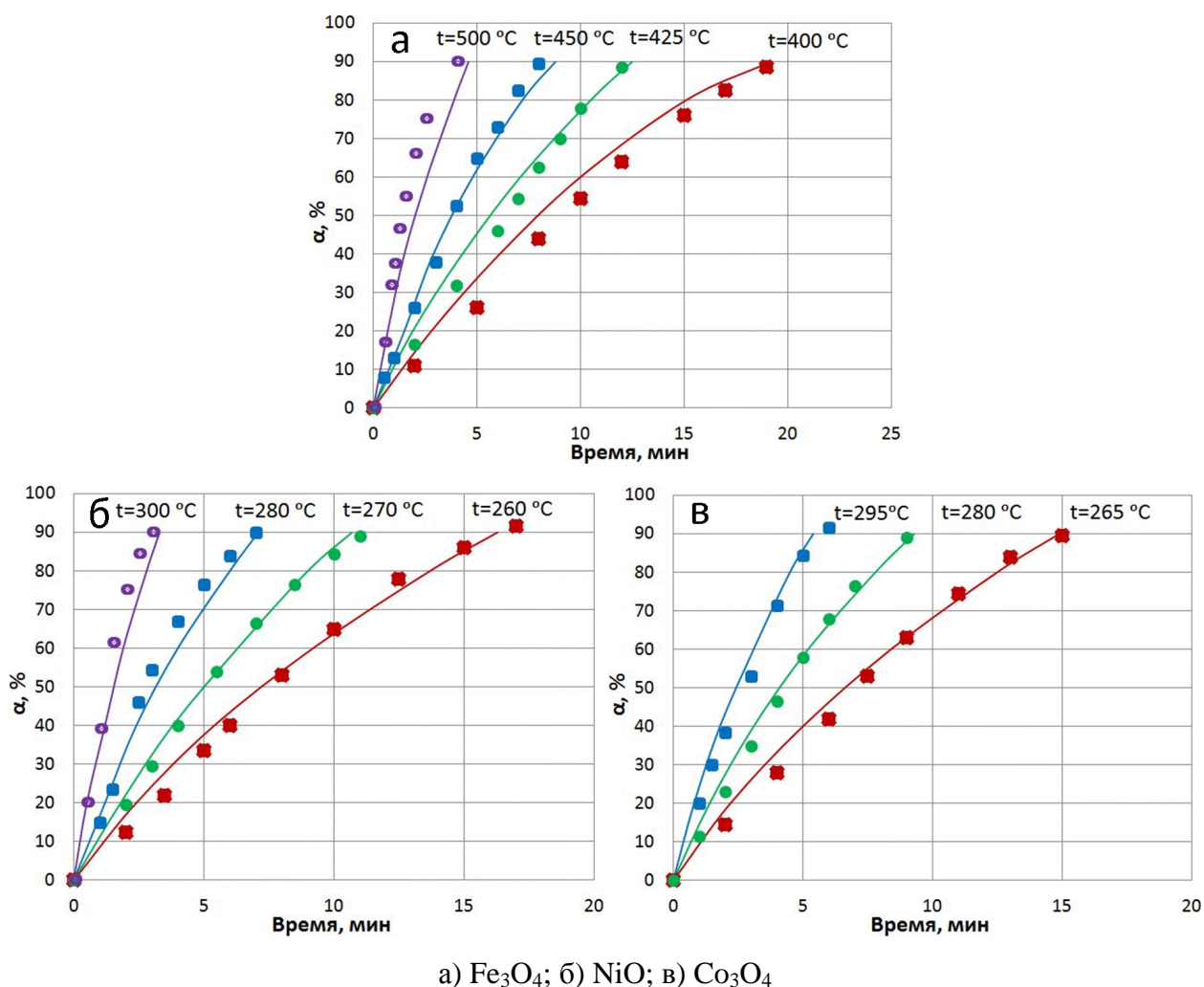


Рисунок 5.6 – График сопоставления расчетных по разработанной модели кривых с экспериментальными точками при восстановлении НП оксидов металлов

Очевидно, что наблюдается достаточно приемлемая сходимость между расчетными по разработанной модели и экспериментальными значениями времени восстановления порошков наноксидов.

Таким образом, выражение (5.18) дает возможность рассчитать с определенной степенью приближения время достижения заданной степени восстановления наноразмерных оксидных частиц водородом в тонких слоях, где скорость восстановления определяется только скоростью молекулярной диффузии газа-восстановителя и продуктов восстановления – водяного пара через ламинарный пограничный слой и кнудсеновской диффузии по нанопорам (нанопорам в агрегатах частиц и межагрегатным нанопорам), а влияние молекулярной диффузии молекул газа по межагрегатным крупным порам в слое порошка на кинетику общего процесса фактически мало. На основе этого расчета можно определить производительность установки при идентичных условиях организации восстановительного процесса с точки зрения движения газа-восстановителя относительно наночастиц.

Данная модель восстановления показывает, что для получения высоких скоростей восстановления наноразмерных частиц, необходимо конструирование реакционных агрегатов, совершенно отличных от используемых для частиц обычных (микронных, миллиметровых) размеров. Принципиальное отличие заключается в том, чтобы уменьшить влияние ламинарного пограничного слоя и обеспечить размер реакционной зоны наиболее близкий к размерам частиц.

Тем не менее, как установлено в предыдущей главе, использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет в определенной степени «сорвать» ламинарный пограничный слой или уменьшить его толщину с поверхности частицы, благодаря чему скорость процесса восстановления возрастает. Однако даже в условиях экстремальных энерго-механических воздействий в вихревом слое не могло быть устранено сопротивление кнудсеновской диффузии. Поэтому технологическим решением задачи повышения производительности процессов получения нанопорошков металлов водородным восстановлением может быть только создание максимально возможной толщины тонкого оксидного слоя, при которой одновременно происходит реагирование водорода с оксидными частицами во всем объеме слоя порошка (т.е. пока молекулярная диффузия веществ по межагрегатным крупным порам несущественна). При этом необходимо учитывать возможность осуществления процессов восстановления в непрерывном режиме.

5.3 Разработка способа непрерывного производства нанопорошков триады железа с высокой производительностью



По результатам исследования процессов водородного восстановления наноразмерных оксидных материалов была поставлена задача разработки нового высокопроизводительного способа получения НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe). Разработанный способ заключается в осуществлении процессов восстановления НП оксидов металлов на поверхности вращающегося магнитного барабана (ВМБ) в тонких слоях при непрерывном режиме.

### 5.3.1 Принципиальная схема конструкции с вращающимся магнитным барабаном для получения нанопорошков триады железа

На рисунке 5.7 показана принципиальная схема установки с вращающимся магнитным барабаном (ВМБ) для получения НП металлов триады железа.

Разработанная установка представляет собой двухзонную систему, сочетающую в себе зону восстановления А и зону пассивации Б.

Подача порошков исходных материалов осуществляется при помощи системы подачи с затвором З. В зоне А установлены вращающийся магнитный барабан (ВМБ), тигель для помещения исходных материалов с лезвием Л (тонкой пластинкой), обеспечивающим равномерное распределение частиц порошков в тонких слоях на поверхности барабана и система коллектора К для съема восстановленных частиц металлов с поверхности барабана и передачи их в зону пассивации Б.

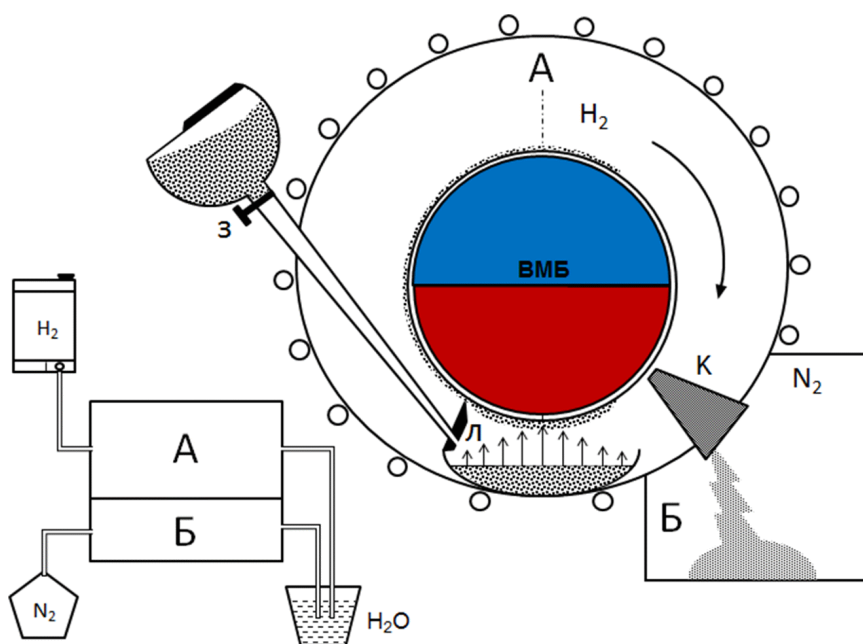


Рисунок 5.7 – Принципиальная схема инновационной установки с вращающимся магнитным барабаном (ВМБ) для получения НП Ni, Co, Fe

Принцип работы установки с ВМБ для получения НП металлов заключается следующим: с помощью затвора 3 порошки исходных материалов передаются на тигель равномерно по длине. при нагреве исходного порошка в тигле до определенной температуры на поверхностных слоях образуются магнитные частицы (например, частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в случае получения никеля и кобальта – недовосстановленные частицы оксидов – магнитные частицы типа «оболочка-ядро»  $\text{Me-Me}_x\text{O}_y$ , где оболочка состоит из металлической фазы  $\text{Me}$ , а ядро – из невосстановленной оксидной фазы  $\text{Me}_x\text{O}_y$  [45, 47]), которые при достижении определенной критической магнитной массы под действием магнитного поля будут отслаиваться и притягиваться к поверхности вращающегося магнитного барабана. Лезвие позволяет распределить частицы в равномерных тонких слоях на поверхности барабана. Барабан вращается с такой скоростью, чтобы как только магнитные частицы полностью превращаются в металлические фазы они будут доведены до места нахождения системы коллектора для съема и передачи их в зону пассивации. На рисунке 5.8 показана 3D проекция установки с вращающим магнитным барабаном (ВМБ) для получения НП Ni, Co, Fe.

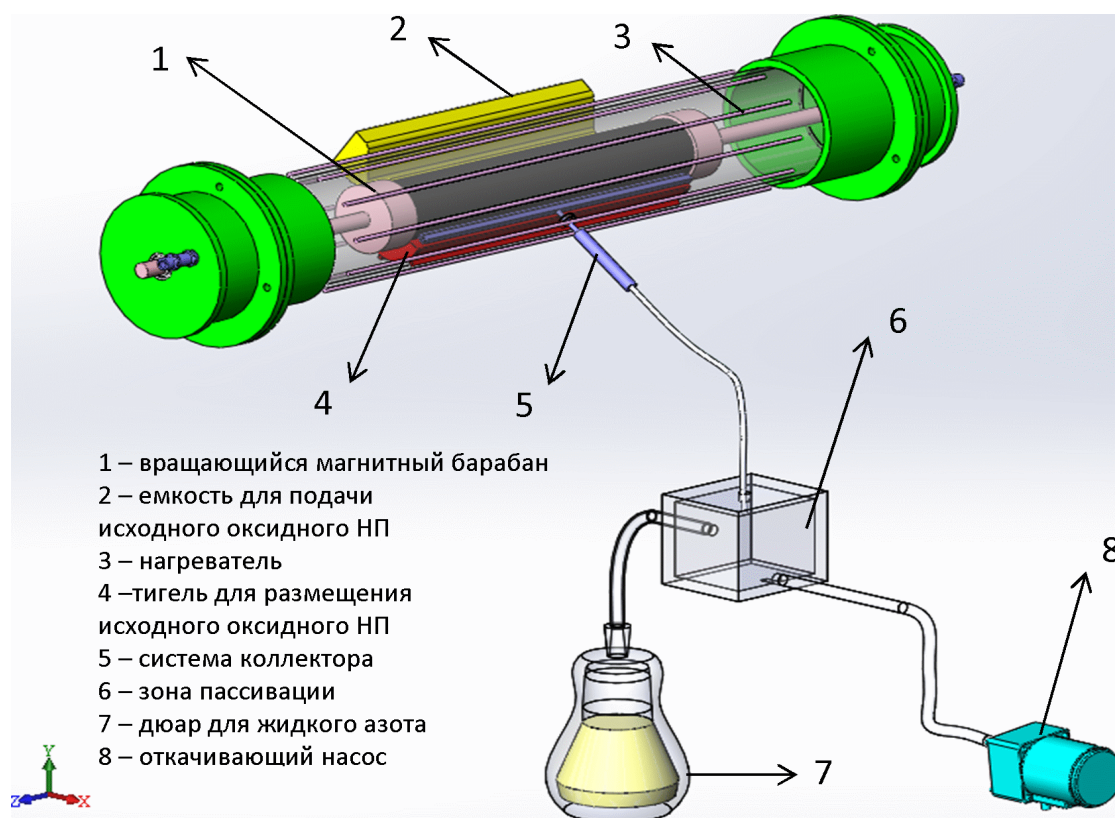


Рисунок 5.8 – 3D проекция установки с вращающим магнитным барабаном (ВМБ) для получения НП Ni, Co, Fe

В зоне Б процесс пассивации полученных продуктов восстановления осуществляется в токе азота из генератора азота, который позволяет регулировать давление выходного газа.

Преимущества разработанной установки заключаются в следующем:

- Значительном снижении действия диффузионного слоя продуктов восстановления в тигле за счет отслаивания образованных магнитных частиц с последующим притяжением их к поверхности магнитного барабана.

- Обеспечении восстановления НП оксидов металлов в тонких слоях, что позволяет повысить скорость восстановления, сократить время получения, в результате получать высокодисперсные НП металлов. При этом есть возможность регулировать толщину слоя, при которой можно восстановить максимально возможное количество порошка за одно и тоже время. Тонкий слой насыпки также дает равномерное восстановление порошков во всём объеме слоя, т.е. обеспечивает однородность полученного порошка.

- Обеспечении непрерывности процессов получения НП металлов.

Разработанный способ должен обеспечивать высокую производительность процессов получения НП триады железа по сравнению с существующими прерывными способами.

### 5.3.2 Расчет возможной производительности получения нанопорошков металлов на разработанной установке

Предполагается, что процесс восстановления магнитного кислородсодержащего соединения  $Me_xO_y$  происходит на поверхности вращающегося магнитного барабана (рисунок 5.9). Лезвие Л при установленной напряженности магнитного поля на поверхности барабана выравнивая толщину слоя распределения частиц порошка  $Me_xO_y$ , позволяет получить нужную величину его удельной поверхностной засыпки  $\gamma_0$  ( $кг/м^2$ ). Магнитный барабан имеет длину  $l$  (м) и радиус  $R$  (м). Коллектор К находится в точке А, позиция которой определена углом  $\alpha$  (град), составленным вертикалью и прямой ОА.

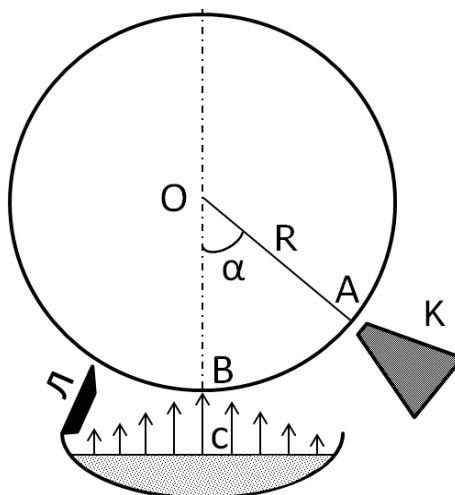


Рисунок 5.9 – Схема для расчета производительности установки ВМБ

При данной температуре нагрева порошка, регулирование величины напряженности магнитного поля или расстояния между тиглем и поверхностью барабана (отрезок ВС) позволяет контролировать слой притягивающихся к поверхности барабана магнитных частиц  $\text{Me}_x\text{O}_y$ .

Пусть  $\gamma_0$  – величина удельной поверхностной засыпки частиц порошка  $\text{Me}_x\text{O}_y$  на поверхности барабана

$\tau$  – время, необходимое для достижения полного восстановления порошка на магнитном барабане при данной температуре  $t$  её поверхности.

Путь, который проходит частица  $\text{Me}_x\text{O}_y$  от точки В до точки А составляет:

$$L = 2\pi R - R \cdot \alpha = (2\pi - \alpha)R, \quad (5.19)$$

Тогда скорость вращения барабана, которую нужно установить, составляет:

$$v = \frac{L}{\tau} = \frac{(2\pi - \alpha)R}{\tau}, \quad (5.20)$$

Площадь поверхности барабана, прошедшая положение А коллектора К в единицу времени вычисляется формулой:

$$S = v \cdot l = \frac{(2\pi - \alpha)R \cdot l}{\tau}, \quad (5.21)$$

Тогда в итоге производительность получения НП металла М на поверхности вращающегося магнитного барабана будет составлять:

$$П = S \cdot \gamma_0 = \frac{(2\pi - \alpha)R \cdot l \cdot \gamma_0}{\tau}. \quad (5.22)$$

Таким образом, производительность  $П$  получения нанопорошков металлов на поверхности вращающегося магнитного барабана зависит от его линейных размеров ( $R$ ,  $l$ ), положения установления коллектора ( $\alpha$ ), величины удельной поверхностной засыпки ( $\gamma_0$ ), и время для достижения полного восстановления ( $\tau$ ).

В таблице 5.2 приведен расчет для относительного сравнения производительности способов получения НП металлов на примере восстановления Fe при 400 °С.

Таблица 5.2 – Сравнение производительности способов получения НП металлов на примере восстановления Fe при 400 °С

Способ восстановления	Размерные параметры $R \times l$ , ммхмм	Масса одной загрузки исходного материала, г	Длительность восстановления $\tau$ , минут	Масса полученного продукта (НП Fe), г/загрузку	Производительность без учета прерывности процесса, г/час
Горизонтальная печь (прерывный процесс)	25х350	20 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	150	14	5,6
Горизонтальная печь с ЭМО в вихревом слое (прерывный процесс)	25х350	20 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	70	14	12,0
Вертикальная печь (прерывный процесс)	40х300	60 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	180	42	14,0
Установка с ВМБ (непрерывный процесс)	40х300 $\alpha = \pi/4$	$\gamma(\text{Fe}_3\text{O}_4) =$ 0,014 г/см <sup>2</sup> )	25	-	16,1

#### 5.4 Вывод по пятой главе

1) Подтверждено, что использовавшийся для описания кинетики газофазного восстановления сравнительно крупных беспористых частиц оксидного материала (микронной, миллиметровой крупности...) неприемлем для наноразмерных пористых систем.

2) Построена модель механизма и кинетики процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов. Установлено, что скорость восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в тонких слоях определяется только скоростью молекулярной диффузии газа-восстановителя и газообразных продуктов восстановления через ламинарный пограничный слой газовой смеси и кнудсеновской диффузии по нанопорам.

3) Разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения НП на основе Ni, Co, Fe водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана.

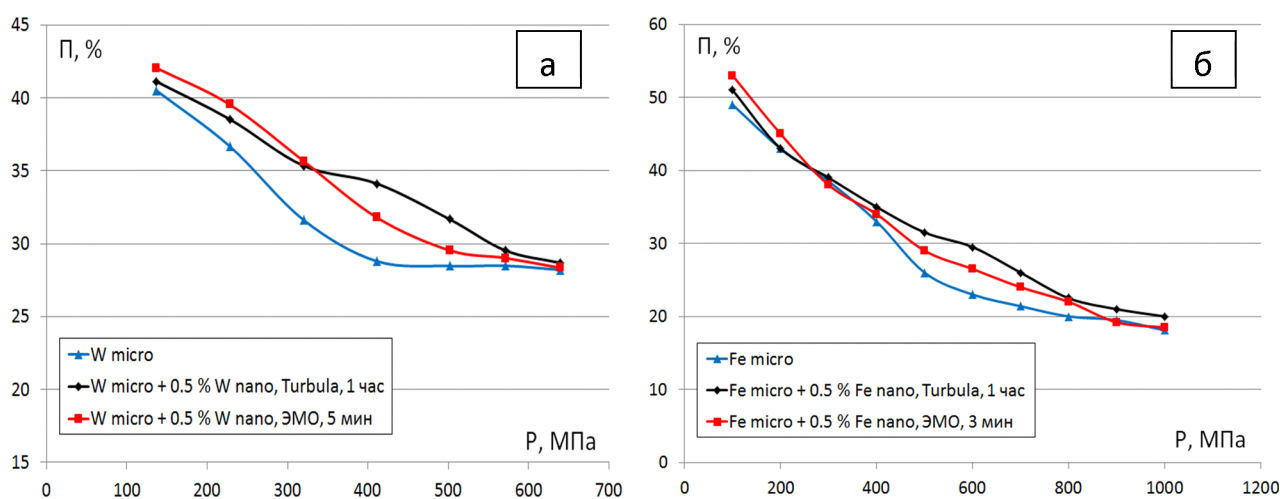
## 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЭНЕРГО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВИХРЕВОМ СЛОЕ НА ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ W И Fe

### 6.1 Влияние ЭМО в вихревом слое и эффекта наномодифицирования на процесс искроплазменного спекания (ИПС) микронных порошков W и Fe

#### 6.1.1 Дилатометрическое исследование прессованных образцов W и Fe

Перед проведением экспериментов по спеканию образцов для них было проведено исследование по дилатометрическому анализу для выяснения характеристик термического расширения при их спекании.

Исходные порошковые шихты были спрессованы в штабики размером 25х6х4 мм. На рисунке 6.1 показаны кривые зависимости пористости образцов, прошедших различные методы смешивания, от величины давления прессования. Видно, что для обоих случаев прессования железных и вольфрамовых образцов, добавка НП уменьшает их прессуемость за счет изменения среднего размера частиц полидисперсных систем; при этом чем больше дисперсность частиц порошков, тем хуже они спрессуются [156].



а – W образцы; б – Fe образцы

Рисунок 6.1 – кривые зависимости пористости образцов от величины давления при холодном статическом прессовании

Следует отметить, что в результате ЭМО образцов в вихревом слое ферромагнитных частиц в течение 5 минут для W и 3 минуты для Fe, сначала их прессуемость понижается в области низких давлений прессования, а затем в области повышенных значений

приложенного давления она увеличивается. Например для образцов W, пористость снизилась до 29,5 % при давлении прессования 500 МПа для образца энерго-механически обработанного в вихревом слое ферромагнитных частиц и 580 МПа для образца без ЭМО. Аналогично для образцов Fe, прессование при давлении 860 МПа обеспечивает пористость равную 20 % у образца, прошедшего ЭМО в вихревом слое, то есть на 140 МПа меньше, чем для образца без механообработки при достижении того же уровня пористости.

Такое anomальное влияние ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на прессуемость порошковых материалов может быть связано с эффектом модифицирования поверхности обработанных частиц порошков. Было показано, что порошки со сложной неправильной (оскольчатая, игольчатая, дендритная и т.д.) формой и шероховатой поверхностью частиц хорошо поддаются прессованию [107, 156]. Однако при недостаточном уровне приложенного давления, наклеп материалов после механической обработки препятствует прессованию, что снижает их прессуемость.

Эксперименты по дилатометрическому анализу образцов металлического железа и вольфрама проводились в режиме линейного нагрева до 1200 °C со скоростью 10 °C в минуту в токе аргона.

На рисунке 6.2 представлены полученные дилатометрические кривые исследуемых образцов. Видно, что при нагреве образцов сначала происходит непрерывный рост величины их относительного удлинения, затем процесс замедляется, кривые постепенно спускаются вниз и дальше наблюдается их резкое падение, то есть стадия эффективной линейной усадки образцов. При дальнейшем росте температуры образцы опять термически расширяются.

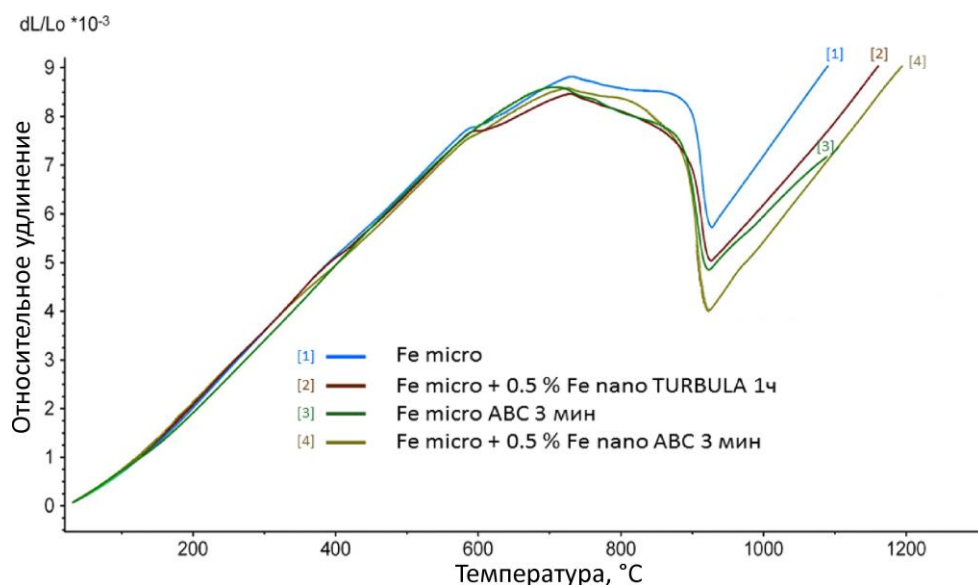


Рисунок 6.2 – Сопоставимые дилатометрические кривые железных образцов при нагреве

Дилатометрические кривые также показывают очевидное различие величины относительной линейной усадки образцов  $\Delta(\frac{\Delta l}{l_0})$ , которое можно объяснить различной интенсивностью протекания процессов их спекания. Данные расчета дилатометрических кривых железных образцов показаны в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Расчет дилатометрических кривых железных образцов

№ образца	Температура начала стадии эффективной линейной усадки $T_n, ^\circ\text{C}$	Температура максимальной скорости линейной усадки $T_m, ^\circ\text{C}$	Эффективная линейная усадка $\Delta(\frac{\Delta l}{l_0}), \%$
1 – Fe micro	838	915	0,28
2 – Fe micro + 0,5 % Fe nano, турбулентное смешивание, 1 час	784	914	0,31
3 – Fe micro, ЭМО, 3 мин	824	907	0,32
4 – Fe micro + 0,5 % Fe nano, ЭМО, 3 мин	780	908	0,44

Из полученных данных, видно, что по сравнению с базовым образцом, добавка 0,5 масс. % нанопорошка Fe позволяет понизить температуру начала стадии эффективной линейной усадки на 54 °С и увеличивает величину усадки на 11 %. При ЭМО образцов в вихревом слое этот процесс интенсифицируется, при этом после 3 минут ЭМО материалов в вихревом слое пики соответствующие температурам максимальной скорости линейной усадки смещаются влево и повышается усадка до 42 % по сравнению с образцами, гомогенизация которых проводится в течение 1 часа в турбулентном смесителе.

После процесса сжатия объема материала за счет фазового превращения и спекания, при дальнейшем увеличении температуры величина относительного удлинения образцов снова растет. Это объясняется тем, что одновременно со спеканием протекает процесс термического расширения  $\gamma$ -структуры железных образцов. При этом коэффициент термического расширения аустенитного железа ГЦК больше, чем для ферритного ОЦК.

Для образцов, прошедших 3 минуты ЭМО в вихревом слое, кривые дилатограммы проходят ниже, чем для соответствующих образцов без механоактивации. То есть, для энерго-механически обработанных образцов процесс спекания идет интенсивнее, что приводит к получению большей величины объемной усадки, большему уплотнению материала.

В таблице 5.2 приведен результат расчета величины энергии активации совмещенных процессов фазового перехода  $\alpha$ -Fe в  $\gamma$ -Fe и спекания образцов. Вычисление энергии активации было проведено по следующей формуле [157]:



$$E_a = E_1 - E_2 = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\Delta \rho_2}{\Delta \rho_1}, \quad (6.1)$$

Таблица 6.2 – Рассчитанные значения кажущейся энергии активации спекания образцов

№	Название	Энергия активация процесса спекания (кДж/моль)
1	Fe micro	56.9
2	Fe micro, ЭМО, 3 мин	72.1
3	Fe micro+0.5% Fe nano, Turbula, 1 ч	40.5
4	Fe micro+0.5% Fe nano, ЭМО, 3 мин	58.4

Показано, что ЭМО образцов в вихревом слое приводит к повышению энергии активации процессов их спекания, в то время добавка наночастиц позволяет её снизить.

На рисунке 6.3 показан график дилатометрических кривых образцов металлического вольфрама при их нагреве. Можно увидеть, что нагрев образца без энерго-механической обработки до 1200 °С приводит к непрерывному увеличению его линейных размеров, когда процесс спекания еще не начинается. Однако, для образца энерго-механически обработанного в вихревом слое ферромагнитных частиц в течение 5 минут в области температур больше 1100 °С начинается происходить процесс его объемной усадки, причем величина относительного удлинения быстро снижается до нуля, появляются первые акты процесса спекания.

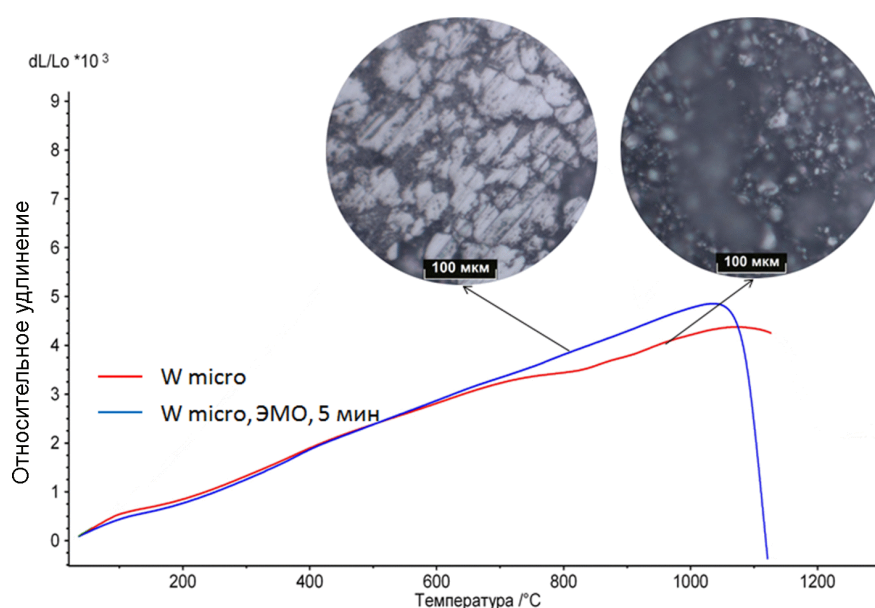


Рисунок 6.3 – Дилатометрические кривые образцов металлического вольфрама при нагреве

При анализе микрофотографий полученных образцов после дилатометрических испытаний (см. рисунок 6.3) показано, что при нагреве до 1100 °С в образце прошедшем 5 минут ЭМО в вихревом слое уже появляются спеченные фрагменты, в то время как в образце без механообработки частицы еще находятся в неспеченном состоянии. На его микрофотографии наблюдаются только поры и отдельные частицы исходного порошка. Таким образом, энерго-механическая обработка образцов металлического вольфрама в вихревом слое ферромагнитных частиц способна активировать процесс их спекания, обеспечивая протекание процесса при более низкой температуре.

## 6.1.2 Исследование влияния наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС и свойства полученных образцов

### 6.1.2.1 Свойства порошковых образцов после ЭМО в вихревом слое

На рисунке 6.4 приведены результаты микроскопического и рентгенодифракционного анализа образцов микронного вольфрама без наномодифицирования.

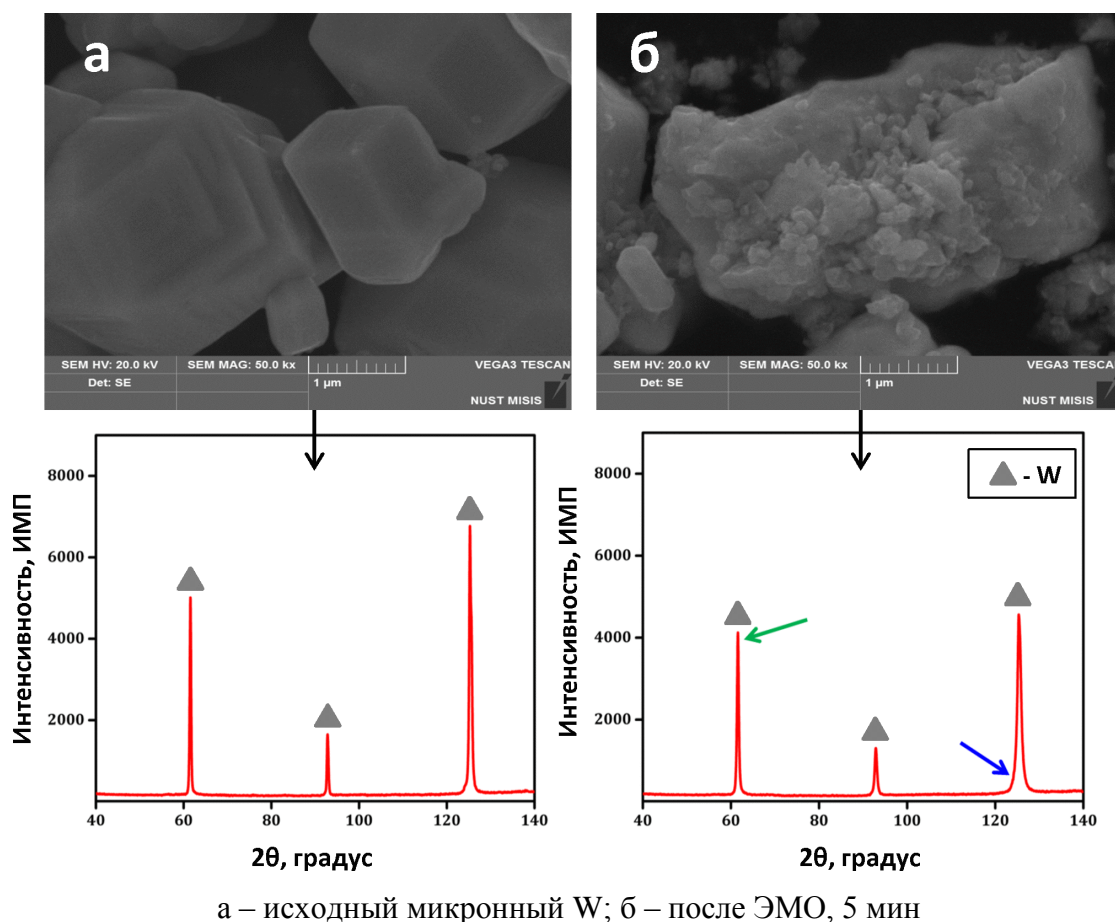


Рисунок 6.4 – Микрофотографии и рентгенограммы образцов микронного вольфрама

Из микрофотографий видно, что образец исходного микронного порошка (см. рисунок 6.4а) состоит из частиц многогранной формы размером до 5 мкм. Энерго-механическая обработка материала в вихревом слое (см. рисунок 6.4б) приводит к шероховатости и дроблению крупных частиц, образуя частицы неправильной формы.

Из рентгенограмм образцов (см. рисунок 6.4) видно, что исходный образец и образец после 5 минут ЭМО в вихревом слое представляют собой чистый порошок металлического вольфрама. Однако, надо отметить, что интенсивность пиков на рентгенограмме для образца обработанного в вихревом слое снижается и соответственно, их полная ширина на половине высоты (полуширина) заметно увеличивается. Размытие пиков на рентгенограмме для образца прошедшего ЭМО являются следствием измельчения структуры, явления наклепа, увеличения внутренних напряжений и плотности дислокаций в структуре материала а также возможности образования текстур [158].

Величина микродеформации кристаллической решетки и средний размер кристаллитов для образца W прошедшего ЭМО были рассчитаны по формуле Вильямсона-Холла [159].

$$\beta \cos \theta = \frac{0.94\lambda}{D} + 4\eta \sin \theta \quad (6.2)$$

где  $\beta$  – истинное физическое уширение линий;  $D$  – средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния ОКР);  $\lambda$  – длина волны;  $\eta$  – величина микродеформации.

Величина микродеформации  $\eta$  и средний размер кристаллитов  $D$  вычисляются по углу наклона и пересечению с осью ординат прямой (1) в системе координат  $y = \beta \cos \theta$  и  $x = \sin \theta$ . Результат расчета  $\eta$ ,  $D$  показывает, что средний размер кристаллитов и величина микродеформации для образца W прошедшего 5 минут ЭМО составляет 63,3 нм и 0,19 %, соответственно. Для него была определена также величина плотности дислокаций  $\rho_d$ , которая рассчитывается следующей формулой [160]:

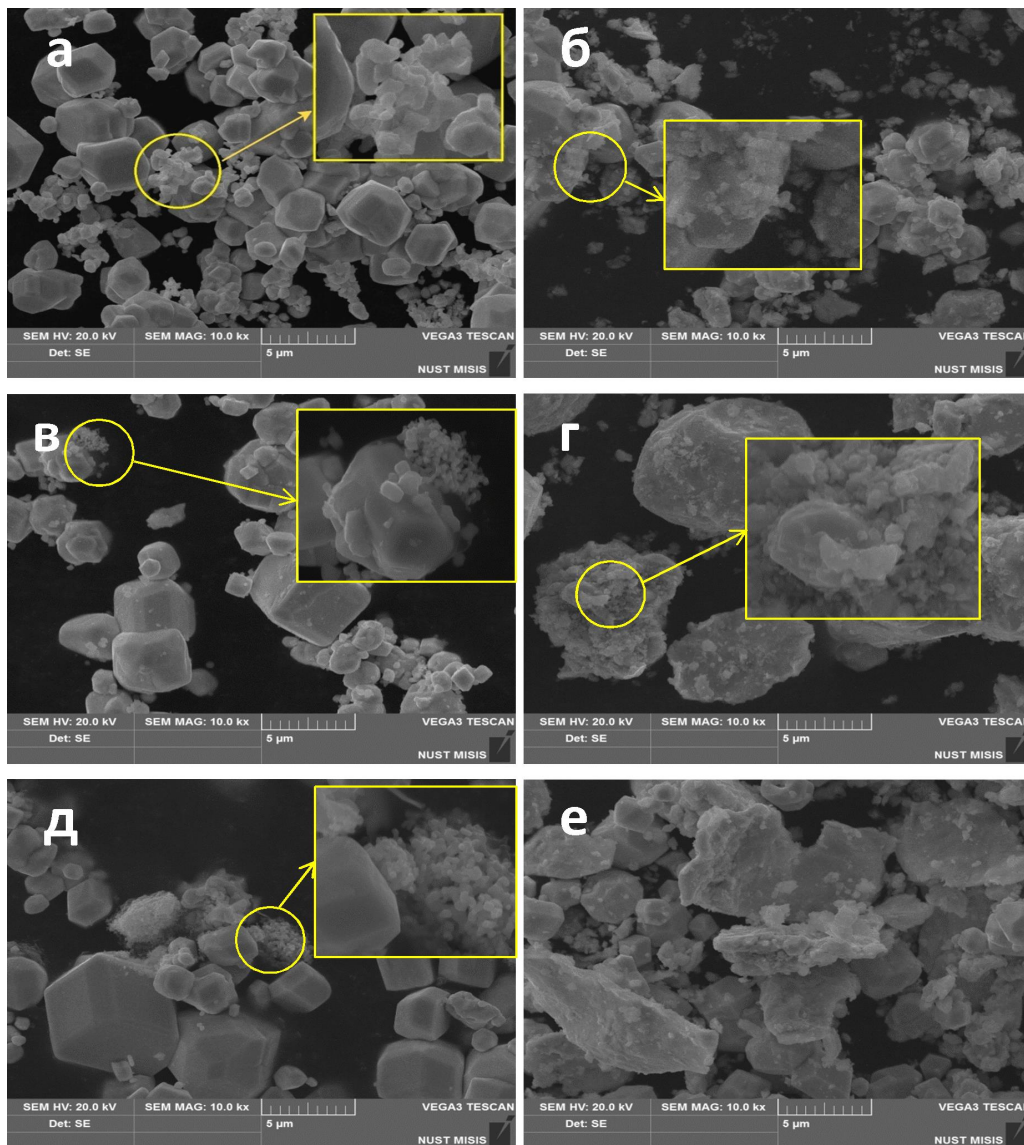
$$\rho_d = 2\sqrt{3} \frac{(\eta^2)^{1/2}}{D \times b} \quad (6.3)$$

где  $\rho_d$  – плотность дислокаций;  $b$  – вектор Бюргерса дислокации. Подставляя найденные значения  $\eta$ ,  $D$  была рассчитана величина плотности дислокаций в образце прошедшем ЭМО в вихревом слое ферромагнитными частицами, которая довольно высока и составила  $3.7 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ .

Полученные выше результаты показали, что ЭМО образца вольфрама в вихревом слое приводит к получению высокой степени деформации и формированию наноразмерных

кристаллитов в структуре материала, и следовательно, к интенсификации процессов его спекания.

На рисунке 6.5 показаны микрофотографии наномодифицированных вольфрамовых образцов, полученных после различных методов обработки порошковых шихт.

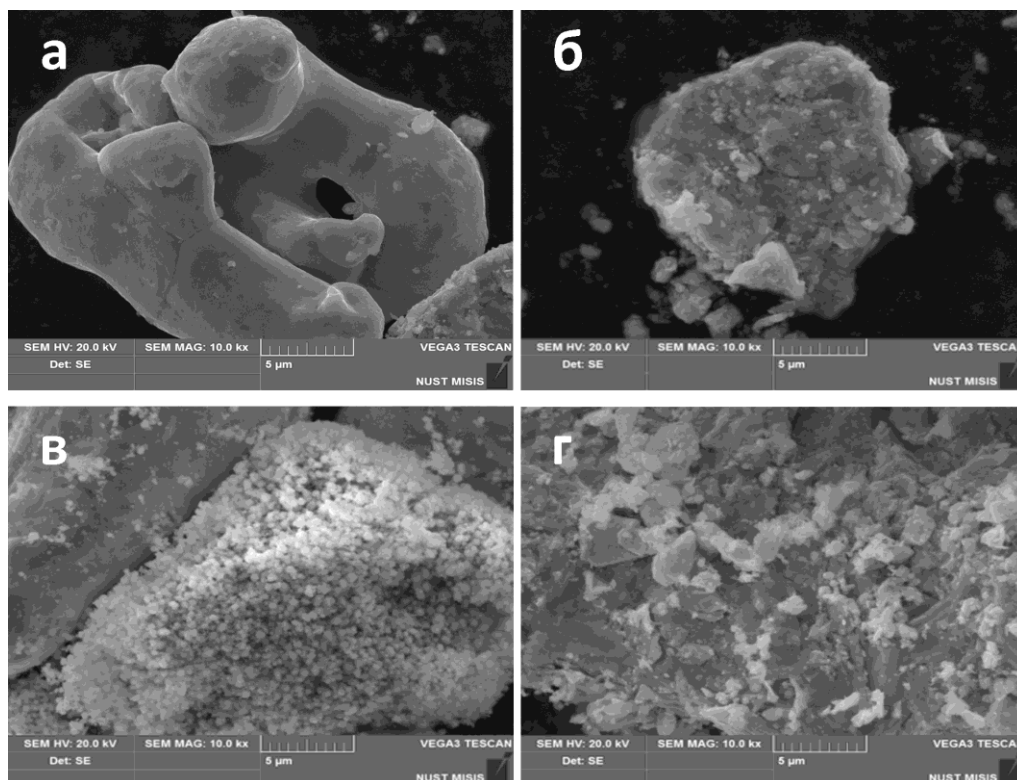


а – микронный W с 0,5 % добавки НП W, Turbula, 1 час; б – микронный W с 0,5 % добавки НП W, ЭМО, 5 минут; в – микронный W с 0,5 % добавки НП Ni, Turbula, 1 час; г – микронный W с 0,5 % добавки НП Ni, ЭМО, 5 минут; д – микронный W с 0,5 % добавки НП Fe, Turbula, 1 час; е – микронный W с 0,5 % добавки НП Fe, ЭМО, 5 минут  
Рисунок 6.5 – Микрофотографии вольфрамовых образцов с добавками, полученных после использования различных методов обработки порошковых шихт

Образцы с добавкой наноразмерных порошков после 1 часа смешивания в турбулентном смесителе (рисунок 6.5а, в, д) представляют собой полидисперсную систему, наночастицы собираются в агрегаты и распределяются по межчастичным зазорам. В отличие

от случая смешивания в турбулентном смесителе, при ЭМО образцов в вихревом слое ферромагнитных частиц в течение 5 минут агрегаты наночастиц уже разрушились, при этом наночастицы размещаются как по зазорам микронных частиц, так и по разбитой поверхности (рисунок 6.5б, з, е).

Для железных образцов также наблюдается аналогичное поведение. На рисунке 6.6 представлены микрофотографии образцов железа после использования различных методов обработки порошковых шихт.



а – микронное Fe; б – микронное Fe, ЭМО, 3 минут; в – микронное Fe с 0,5 масс. % добавки НП Fe, Turbula, 1 час; г – микронное Fe с 0,5 масс. % добавки НП Fe, ЭМО, 3 минуты

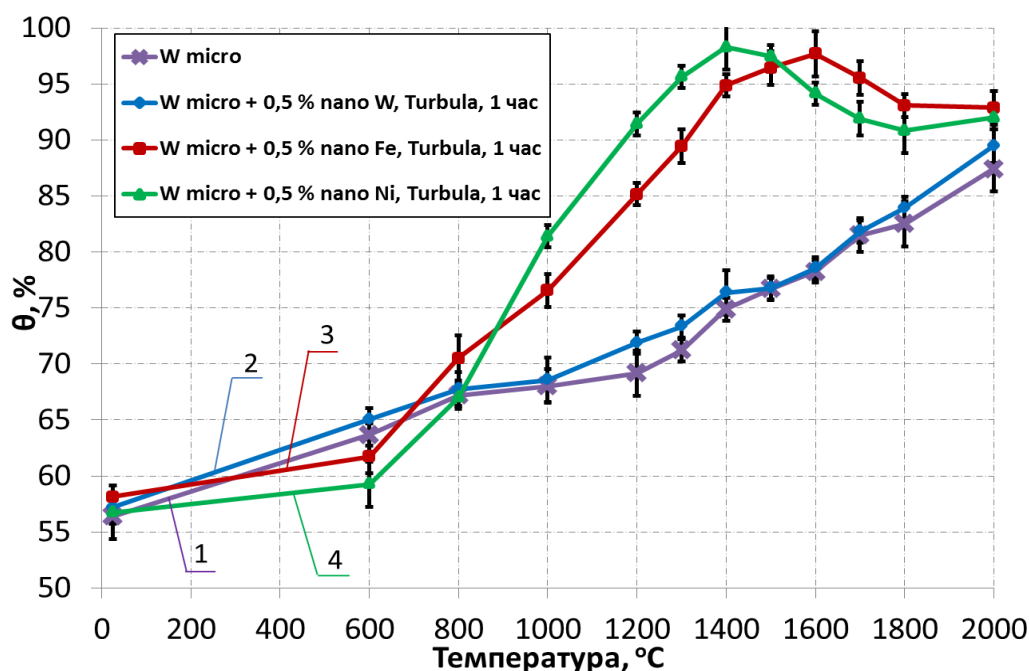
Рисунок 6.6 – Микрофотографии железных образцов, полученных после использования различных методов смешивающей обработки порошковых шихт

Из микрофотографий видно, что исходный микронный порошок Fe представляет собой крупные частицы размером порядка десятков микрон с гладкой поверхностью. После 1 часа обработки микронного порошка с наночастицами Fe в турбулентном смесителе агрегаты наночастиц еще не разрушились. Однако при 3-минутной ЭМО образца в вихревом слое ферромагнитных частиц степень агрегирования наноразмерных частиц значительно снижается, при этом они равномерно распределены по разрушенным поверхностям микронных частиц. Таким образом, ЭМО порошковых материалов в вихревом слое при

сравнительно малой длительности дает высокую степень их гомогенизации, что позволяет ожидать повышенные свойства компактных из них материалов.

#### 6.1.2.2 Влияние эффекта наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС порошков вольфрама

*Влияние добавок нанопорошков металлов на температуру спекания вольфрама и свойства полученных продуктов.* Были проведены эксперименты по изучению влияния добавок 0,5 масс. % НП W, Fe, Ni на процесс спекания микронного порошка вольфрама. Спекание образцов проводили от 600 до 2000 °С методом ИПС в вакууме с выдержкой 5 минут. Приложенное давление прессования составляет 50 МПа, а скорость нагрева до температур спекания равна 50 °С/мин. Гомогенизация шихт микронного порошка вольфрама с добавкой НП была проведена в турбулентном смесителе в течение 1 часа, частота вращения 60 об./мин. Плотность полученных образцов была определена методом газовой пикнометрии. На рисунке 6.7 показаны кривые уплотнения наномодифицированных образцов микронного вольфрама при спекании.



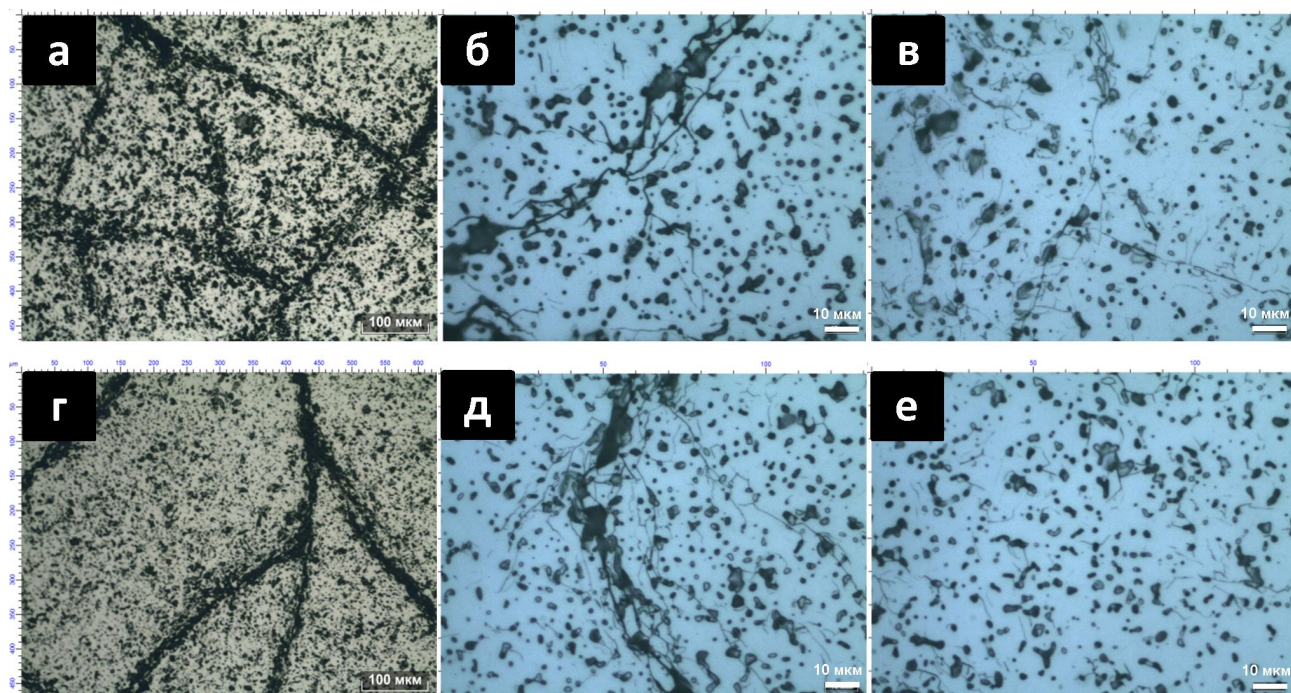
1 – исходный микронный W; 2 – микронный W с 0,5 масс. % добавки НП W; 3 – микронный W с 0,5 масс. % добавки НП Fe; 4 – микронный W с 0,5 масс. % добавки НП Ni

Рисунок 6.7 – Изменение плотности с ростом температуры наномодифицированных образцов микронного вольфрама при искро-плазменном спекании, предварительно обработанных в турбулентном смесителе в течение 1 часа



Из графика видно, что кривые уплотнения образцов микронного W без добавки и с добавкой нанопорошка W поднимаются с ростом температуры. При этом до температуры 2000 °С для них еще не достигались значения плотности компактного материала. Необходимо отметить, что при введении добавки 0,5 масс. % нанопорошка W процесс уплотнения проходит несколько выше кривой уплотнения базового образца. Например при температуре 2000 °С для образца без добавки и с добавкой наночастиц W измеряемые значения относительной плотности составляют 87,4 % и 89,5 %, соответственно. Это можно объяснить тем, что высокая величина удельной поверхности наночастиц увеличивает суммарную площадь контактных областей между ними и между микронными частицами, что интенсифицирует процесс массопереноса вещества и, следовательно, активирует процесс спекания в целом.

Результат микроскопического анализа также подтверждает данные кривых уплотнения образцов. На рисунке 6.8 представлена микроструктура образцов W без добавки и с добавкой наночастиц W после спекания при температурах 1600 и 1800 °С при различных увеличениях.



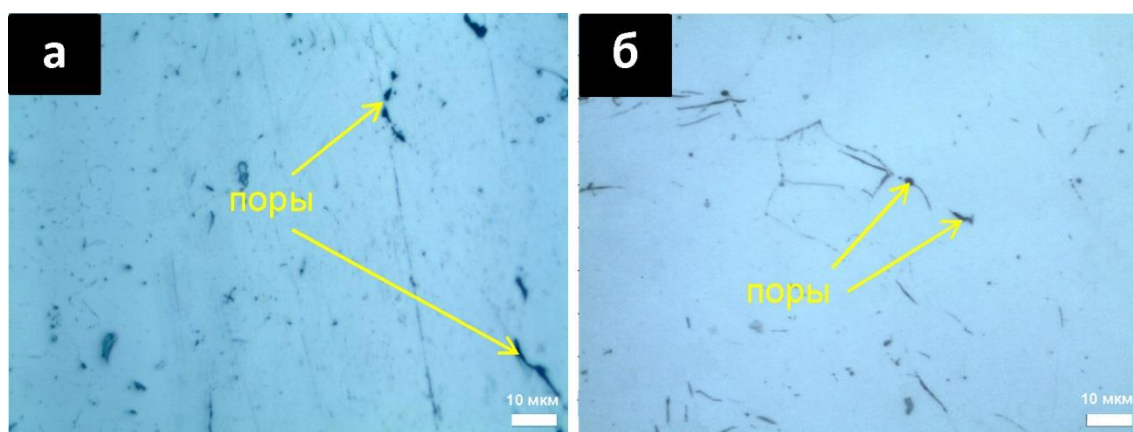
а, б – образцы W без добавки наночастиц, 1600 °С; в – образец W без добавки наночастиц W, 1800 °С; г, д – образцы с добавкой 0,5 масс. % наночастиц W, 1600 °С; е – образец с добавкой 0,5 масс. % наночастиц W, 1800 °С

Рисунок 6.8 – Микроструктура образцов W после искро-плазменного спекания

Видно, что при 1600 °С образцы представляют собой частично спеченные фрагменты, отделенных большими трещинами. Повышение температуры спекания до 1800 °С

постепенно приводит к заживанию трещин, однако в образцах остается высокая пористость, особенно в образце без добавки наночастиц вольфрама.

Следует отметить, что кривые уплотнения образцов с добавкой нанопорошков Fe и Ni проходят через максимумы. Максимальные значения плотности были достигнуты при температурах 1400 °С и 1600 °С при добавлении 0,5 массовых долей нанопорошков Ni и Fe, соответственно. Значение максимальной относительной плотности образца с добавкой наночастиц никеля составляет 98,3 %, а для образца с наночастицами железа – 97,7 %. На рисунке 6.9 показана микроструктура образцов вольфрама с добавкой 0,5 масс. % наночастиц Ni и Fe, полученных при температурах максимальной плотности. Видно, что по сравнению с образцами чистого вольфрама, микродобавка наночастиц никеля и железа значительно снижает степень пористости структуры (в структуре остается малое количество пор с меньшими размерами), и, следовательно, позволяет получить компактный материал при сравнительно низких температурах.



а – образец W + 0,5 масс. % нано-Ni, 1400 °С; б - образец W + 0,5 масс. % нано-Fe, 1600 °С  
Рисунок 6.9 – Микроструктура образцов вольфрама с добавкой 0,5 масс. % наночастиц Ni и Fe, предварительно обработанных в турбулентном смесителе в течение 1 часа

Активирующее влияние малых добавок нанопорошков Fe и Ni на процесс уплотнения образцов микронного вольфрама при спекании можно объяснить как эффект Агте-Вацека [107], заключающийся в том, что при нагревании до повышенных температур, наночастицы Fe и Ni, растворяя W, будут диффундировать по поверхностям вольфрамовых зерен к границам между ними, равномерно распределяться в объеме образца, формируя сетку тонких межзернистых прослоек второй фазы (по диаграммам состояния Ni-W, Fe-W [161, 162]: фазы  $\gamma$  для никеля и  $\alpha$  для железа). При твердофазном спекании эти прослойки будут устойчивыми поскольку сами никель и железо в вольфраме фактически не растворяются (при 1200 °С растворимость W в Ni и Fe составляет 38 и 16 %, а Ni и Fe в W – 0,3 и 0,8 %, соответственно).



Уплотнение пористого материала под действием капиллярных сил будет происходить по механизму сверхпластической деформации за счет граничного проскальзывания с одновременной подстройкой поверхностных слоев для самосогласованного взаимоперемещения вольфрамовых зерен. Зернограничное скольжение обусловлено вязким деформированием сетки межзеренных прослоек, которое определяется диффузионными процессами в твердых растворах на основе наночастиц добавок, интенсивность которых при низкотемпературном спекании достаточно велика.

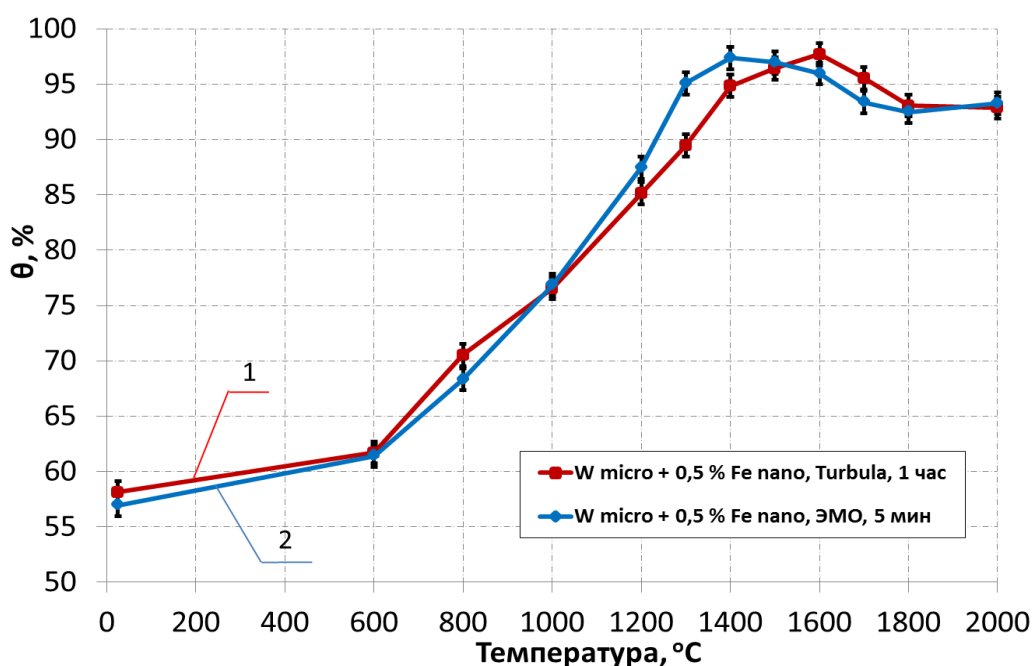
Таким образом образование твердых растворов вольфрама в никеле и железе в виде прослоек, распределенных по межзеренным поверхностям облегчает уплотнение материала по механизму граничного проскальзывания зерен, что в итоге значительно понижает её эффективную температуру спекания.

Известно, что при введении в вольфрам добавок металлов микронного размера, например Ni, Pd по достижении относительной плотности около 90% быстрое уплотнение материала резко тормозится. Плотность материала становится фактически постоянной [107]. Это объясняется возрастанием интегральной вязкости материала и значительным упрочнением зерен вольфрама, что делает их проскальзывание практически невозможным. Однако в нашем случае отмечено, что при модифицировании вольфрама наночастицами Ni и Fe величина плотности материала сначала доходит фактически до предельного значения, затем понижается, то есть кривые уплотнения носят экстремальный характер. Можно объяснить наблюдаемое явление высокой степенью пересыщения твердых растворов вольфрама в наночастицах Ni и Fe. Было показано, что коэффициенты диффузии в наноразмерных материалах на много порядков превосходят значения в крупнокристаллических, как для объемной диффузии, так и для зернограничной [13], в связи с этим очень вероятно образование неравновесного пересыщенного твердого раствора вольфрама в наночастицах металлических добавок. После достижения максимальной плотности, при дальнейшем нагреве в соответствии с стремлением уменьшения свободной энергии Гиббса системы, происходит процесс диффузионного массопереноса избыточных атомов W из прослоек твердых растворов обратно к микронным частицам вольфрама, что приводит к понижению их степени пересыщения, и следовательно к возрастанию величины удельного объема, т.е. к уменьшению плотности материала в целом.

*Влияние энерго-механической обработки в вихревом слое ферромагнитных частиц на температуру спекания вольфрама и свойства полученных продуктов.* Были проведены эксперименты по изучению влияния ЭМО в вихревом слое ферромагнитных тел на процесс спекания образцов металлического вольфрама. Гомогенизация НП металлов в исходные порошковые шихты были проведены двумя способами, в турбулентном смесителе

«TURBULA C 2.0» в течение 1 час и методом ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц в течение 5 минут.

На рисунке 6.10 представлены кривые уплотнения при искро-плазменном спекании образцов микронного вольфрама, модифицированных 0,5 масс. % наночастиц железа при различных условиях обработки исходных порошковых шихт. Процесс уплотнения образцов в общем проходит через 3 стадии. Первая стадия характеризуется непрерывным возрастанием плотности образцов, затем по достижении максимума, на второй стадии она понижается. При дальнейшем увеличении температуры величина плотности образцов снова растет.



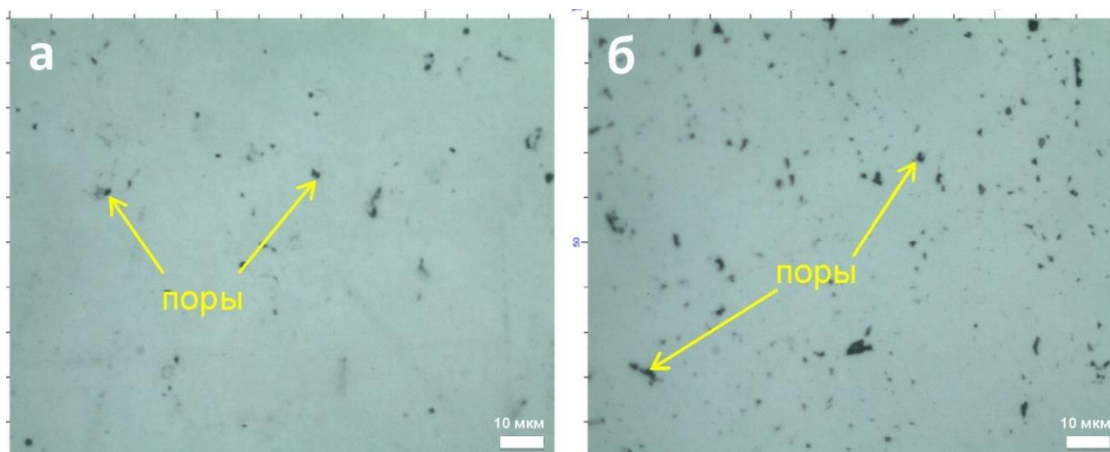
1 – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, турбулентное смешивание, 1 час;

2 – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 5 минут

Рисунок 6.10 – Изменение плотности с ростом температуры образцов вольфрама с добавкой НП Fe при искро-плазменном спекании

Установлено, что для образца, прошедшего 5 минут ЭМО в вихревом слое, величина предельной плотности достигнута при 1400 °C, что на 200 °C ниже, чем для образца, обработанного в течение 1 часа в турбулентном смесителе. Таким образом, ЭМО материала в вихревом слое способствует активации процессов его спекания.

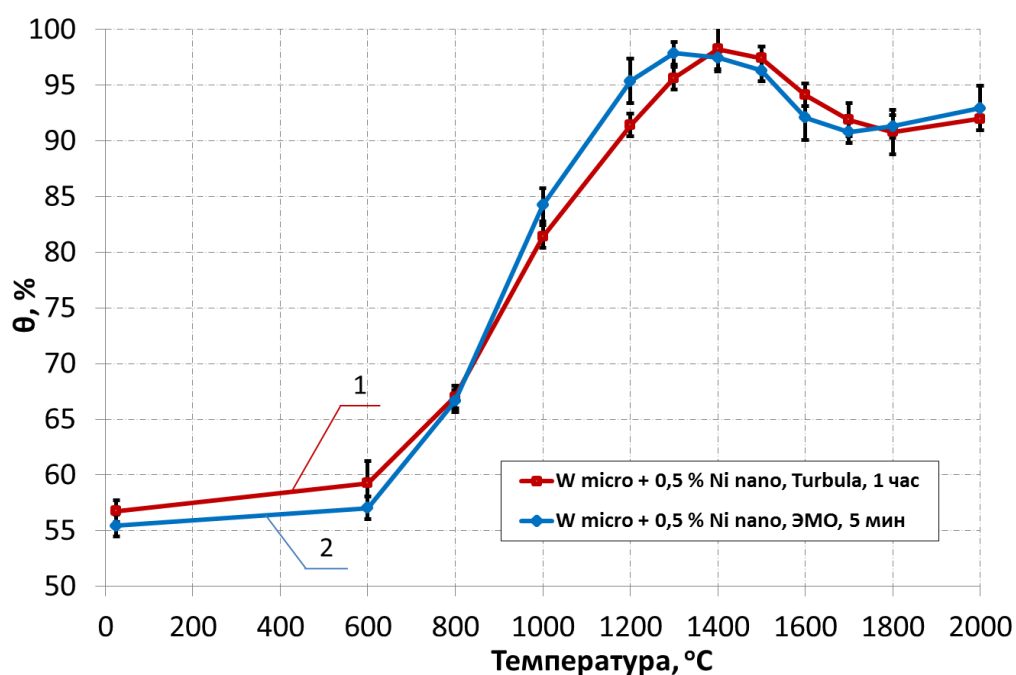
Результат микроскопического анализа также согласуется с данными кривых уплотнения образцов (рисунок 6.11). Показано, что при температуре максимальной плотности образца, прошедшего 5 минут ЭМО в вихревом слое (1400 °C), в структуре образца с добавкой нанопорошка железа в турбулентном смесителе еще обнаружена высокая степень пористости.



а – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 5 минут; б – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, обработка в турбулентном смесителе, 1 час

Рисунок 6.11 – Микроструктура образцов вольфрама с добавкой нанопорошка железа после спекания при 1400 °С

Наномодифицирование микронного вольфрама наночастицами Ni обработка исходных шихт в различных условиях также приводит к изменению кривых уплотнения (рисунок 6.12).



1 – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, турбулентное смешивание, 1 час;

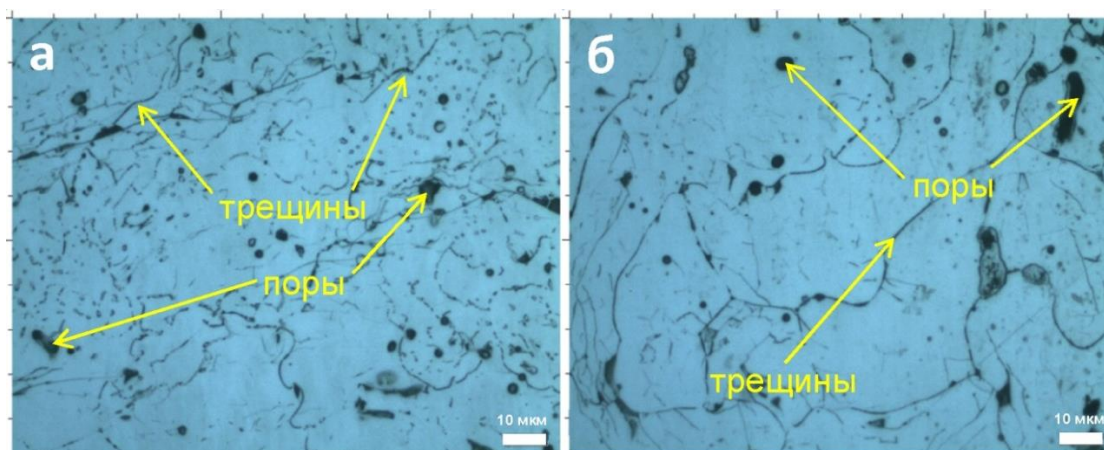
2 – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО, 5 минут

Рисунок 6.12 – Изменение плотности с ростом температуры образцов вольфрама с добавкой НП Ni при искро-плазменном спекании

Показано, что процесс ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц приводит к снижению температуры максимальной плотности материала на 100 °С по сравнению со случаем смешивания в турбулентном смесителе.

Следует отметить, что как в случае добавления нанопорошков железа, в области пониженных температур, наклеп материалов после энерго-механической обработки препятствует прессованию, что снижает их прессуемость.

На рисунке 6.13 представлена микроструктура образцов микронного W с добавкой 0,5 масс. % наночастиц Ni, полученных после искро-плазменного спекания при 1800 °С.



а – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО, 5 минут; б – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, обработка в турбулентном смесителе, 1 час

Рисунок 6.13 – Микроструктура образцов вольфрама с добавкой нанопорошка никеля после спекания при 1800 °С

Видно, что в обоих случаях при температурах 1800 °С возникло растрескивание структуры, что понижает плотность образцов. Однако для образца обработанного в АВС наблюдается более высокая степень гомогенности структуры и локальности трещин, причем они равномерно распределены во всех направлениях. Также следует отметить, что в структуре механообработанного образца присутствует большое количество субграниц зерен.

В таблице 6.3 представлены характеристические параметры процессов уплотнения при искро-плазменном спекании вольфрамовых образцов с различными методами предварительной обработки порошковых шихт.

Эффект механоактивации процесса спекания образцов, прошедших ЭМО в вихревом слое можно объяснить модифицированием частиц порошков по морфологии и размерам, активным состоянием поверхностей, высокой интенсивностью разрушения агрегатов наночастиц и высокой степенью гомогенизации полидисперсных порошковых шихт.

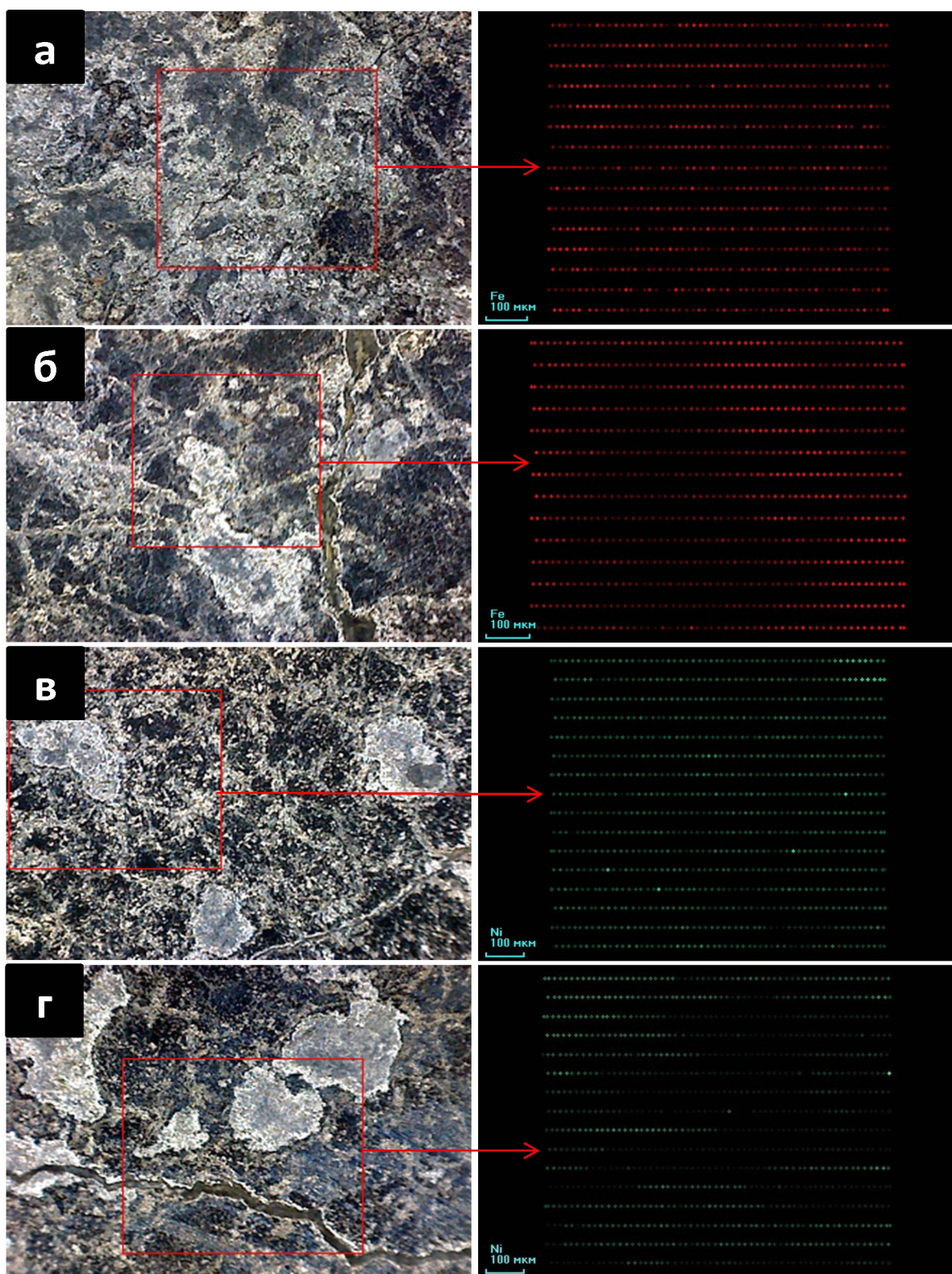
Таблица 6.3 – Характеристические параметры процессов уплотнения при искро-плазменном спекании образцов W

Образец	Температурный интервал спекания, °C	Температура максимальной плотности, °C	Максимальная относительная плотность, %
W micro	600 – 2000	2000	87,4
W micro + 0,5 % W nano, Turbula, 1 час	600 – 2000	2000	89,5
W micro + 0,5 % Fe nano, Turbula, 1 час	600 – 2000	1600	97,7
W micro + 0,5 % Ni nano, Turbula, 1 час	600 – 2000	1400	98,3
W micro + 0,5 % Fe nano, ЭМО, 5 минут	600 – 2000	1400	97,4
W micro + 0,5 % Ni nano, ЭМО, 5 минут	600 – 2000	1300	97,9

Во-первых, активирование спекания при ЭМО образцов является результатом интенсификации процессов диффузионного массопереноса вследствие модифицирования формы, состояния поверхности частиц порошка и контакта между ними, уменьшения величины энергии активации действующего транспортного механизма. Повышенная шероховатость поверхности и отклонение формы частиц от правильной приводят к снижению радиусов кривизны их контактных поверхностей, следовательно, к росту величины сил лапласа, которые играют доминирующую роль в процессах диффузионного массопереноса. Кроме этого, как показано выше, в процессе ЭМО в вихревом слое обрабатываемые материалы подвергаются высокой степени деформации, в результате чего у них наблюдается высокая дефектность кристаллической структуры, в том числе высокая плотность дислокаций. В кристаллической решетке может аккумулироваться значительно большая часть энергии работы, расходуемой на деформацию, которая, в свою очередь, будет расходоваться на активирование процессов спекания при нагреве материала до некоторых определенных температур. Кроме этого, формирование наноразмерных кристаллитов в структуре материала при ЭМО в вихревом слое также представляет собой важную причину повышения спекаемости вольфрамового порошка.

Во-вторых, по сравнению со случаем без механообработки, ЭМО образцов в вихревом слое обеспечивает весьма равномерное распределение наночастиц по поверхностям микронных зерен, что приводит к образованию более равномерной тонкой сетки прослоек второй фазы во всем объеме материала, следовательно интенсифицирует процесс его уплотнения по механизму граничного проскальзывания. На рисунке 6.14 показан результат микрозондового рентгенофлуоресцентного (МРФ) анализа образцов вольфрама с добавкой порошков Fe и Ni после спекания при 1800 °C.





а – образец W+0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 5 минут; б – образец W + 0,5 масс. % НП Fe, турбулентное смешивание, 1 час; в - образец W + 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО, 5 минут; г – образец W + 0,5 масс. % НП Ni, турбулентное смешивание, 1 час

Рисунок 6.14 – Результат МРФ анализа образцов W после ИПС при 1800 °С

Видно, что образцы, прошедшие ЭМО в вихревом слое в течение 5 минут характеризуются более равномерным распределением наночастиц по объему материала по сравнению с образцами, для которых гомогенизация исходных порошковых шихт проводилась в турбулентном смесителе в течение 1 часа.

Во-третьих, причиной снижения температуры максимального уплотнения у образцов с ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц является повышение степени пересыщения твердых растворов вольфрама в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Ni за счет вклада процесса деформационного растворения. В работах [163, 164] была подтверждена возможность образования неравновесных пересыщенных твердых растворов в материалах, подвергнувшихся интенсивной пластической деформации. То есть после ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц, частицы добавок  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Ni деформируются за счет высокоэнергетических механических воздействий, вследствие чего степень дефектности их структуры резко увеличивается, что приводит к ускорению процесса растворения атомов W в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Ni. Распределяясь по ядрам дислокаций растворенные атомы вольфрама образуют неравновесные твердые растворы с преимущественно высокой степенью пересыщения. В работе [112] был установлен масштаб изменения плотности сплава при деформационном растворении одной элементарной ячейки вольфрама в  $\gamma$ -фазе никеля, при этом отношение плотности твердого раствора вольфрама в никеле ( $\gamma$ ) к плотности двухфазной смеси (W + Ni)  $\rho(\gamma)/\rho(W + Ni)$  составляет 1,72.

Аналогично можно оценить повышение плотности сплава при растворении одной элементарной ячейки вольфрама в  $\alpha$ -фазе железа. Отношение плотности твердого раствора вольфрама в  $\alpha$ -железе  $\rho(\alpha)$  к плотности двухфазной смеси  $\rho(W + Fe)$  можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{\rho(\alpha)}{\rho(W + Fe)} = \frac{m_{Fe} + m_W}{V_{Fe}} \cdot \frac{V_{Fe} + V_W}{m_{Fe} + m_W} = \frac{V_{Fe} + V_W}{V_{Fe}} = \frac{a_{Fe}^3 + a_W^3}{a_{Fe}^3} = \frac{0,287^3 + 0,316^3}{0,287^3} = 2,33, \quad (6.4)$$

где  $m_{Fe}$ ,  $m_W$  – масса элементарной ячейки железа и вольфрама, соответственно;

$V_{Fe}$ ,  $V_W$  – объем элементарной ячейки железа и вольфрама, соответственно;

$a_{Fe}$ ,  $a_W$  – период кристаллической решетки железа и вольфрама, соответственно.

Таким образом в случае энерго-механической обработки образцов в вихревом слое деформационное растворение вольфрама в твердых растворах на основе железа и никеля,

увеличивая степень пересыщения твердых растворов, приводит к возрастанию их плотности, и следовательно к увеличению плотности материала в целом.

Снижение плотности образцов на второй стадии, как показано выше, связано с процессом выделения атомов вольфрама из неравновесных твердых растворов W в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Ni, что приводит к появлению внутреннего напряжения, соответственно, растрескиванию в структуре и увеличению величины удельного объема. При этом в энерго-механически обработанных образцах этот процесс идет более интенсивно за счет высокой степени пересыщения твердых растворов, вследствие чего для них стадия снижения плотности происходит раньше и более интенсивно.

Рост величины плотности образцов на третьей стадии при дальнейшем увеличении температуры объясняется ускорением характерного для спекания процесса диффузии-массопереноса потоков вещества самих микронных частиц вольфрама.

Таким образом, малая добавка (до 0,5 масс. %) НП металлов (Fe, Ni) а также ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц могут значительно снижать температуру спекания образцов микронного вольфрама. Однако необходимо выяснить как влияют эти факторы на свойства полученных продуктов. Было проведено измерение микротвердости образцов, полученных после ИПС. На рисунке 6.15 представлен результат измерения микротвердости по шкале Виккерса для образцов вольфрама, полученных после искро-плазменного спекания при 2000 °С, нагрузка составляет 0,025 кгс.

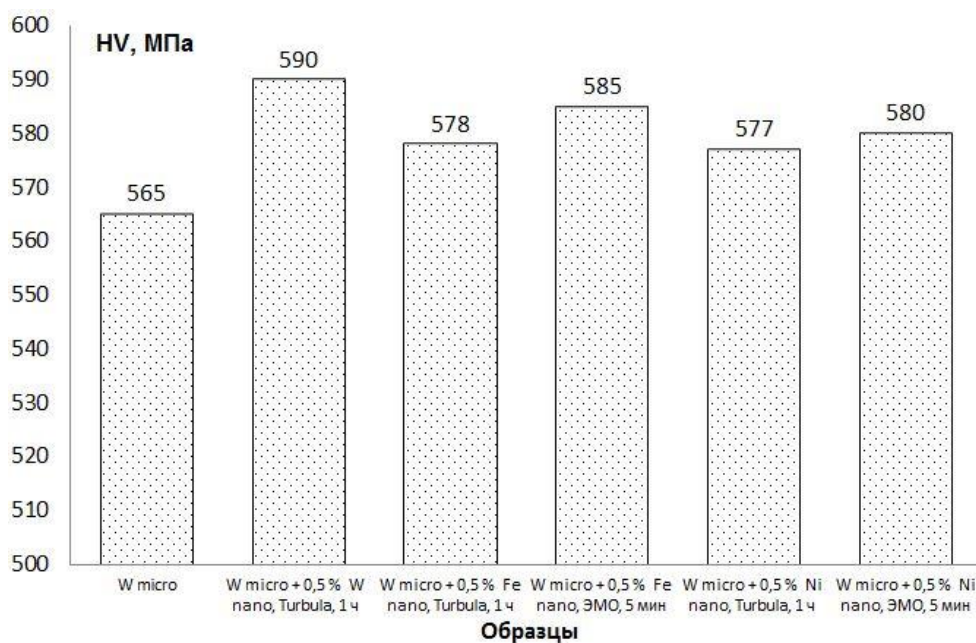


Рисунок 6.15 – Микротвердость спеченных вольфрамовых образцов по шкале Виккерса при нагрузке 0,025 кгс, спекание при 2000 °С



Видно, что микродобавка нанопорошков железа и никеля не оказывает отрицательного влияния на величину микротвердости вольфрамовых образцов. Модифицирование микронного порошка вольфрама наночастицами Fe и Ni позволяет повысить его спекаемость, следовательно, и, микротвердость. Величина микротвердости образца исходного микронного вольфрама составляет 565 МПа.

Введение наночастиц Ni приводит к повышению значений микротвердости образцов, которые составляют 577 (турбулентное смешивание) and 580 МПа (ЭМО), соответственно. Модифицирование вольфрамового материала наночастицами Fe также увеличивает величину его микротвердости до 578 и 585 МПа при турбулентном смешивании и ЭМО исходных шихт, соответственно. Полученный результат выявил, что ЭМО в вихревом слое улучшает показатели микротвердости вольфрамовых образцов по сравнению со случаем смешивания исходных порошковых шихт в турбулентном смесителе.

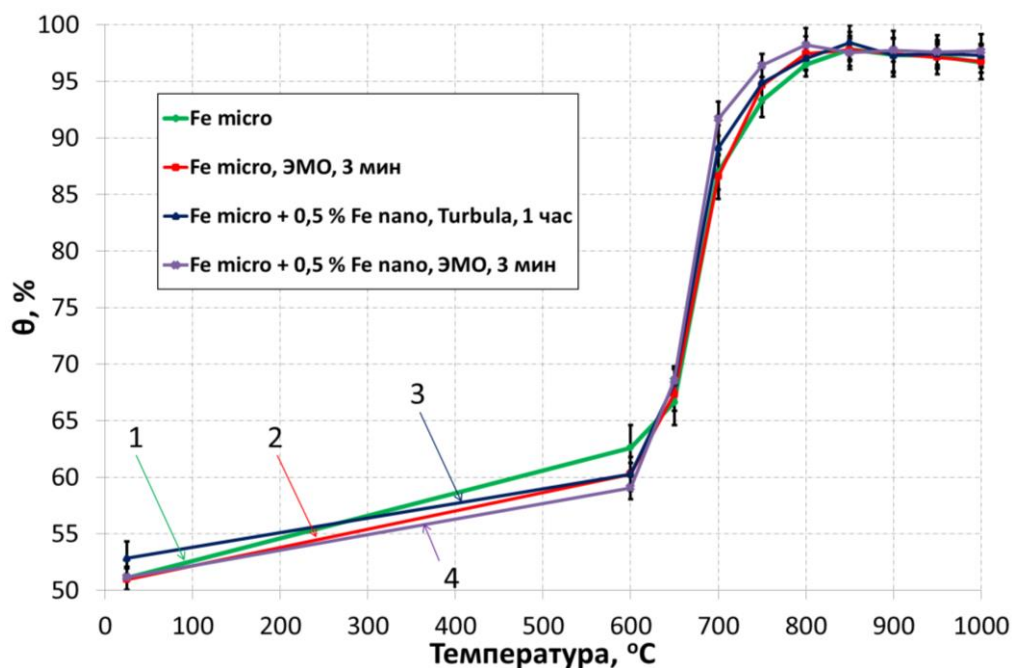
Добавка нанопорошка W в большей степени увеличивает микротвердость исследуемых образцов по сравнению со случаем их модифицирования наночастицами Fe и Ni. Микротвердость спеченных образцов вольфрама, модифицированных наночастицами W составляет 590 МПа при применении турбулентного смешивания.

Таким образом модифицирование наночастицами металлов W, Fe, Ni и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц улучшая спеченность вольфрамового материала, повышает показатель микротвердости образцов по сравнению со случаем смешивания исходных порошковых шихт в турбулентном смесителе.

#### 6.1.2.3 Влияние эффекта наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС порошков железа

Эксперименты по изучению влияния ЭМО в вихревом слое на процесс спекания образцов металлического железа были проведены от 600 до 1000 °C методом ИПС с выдержкой 5 минут. Приложенное давление прессования составляет 50 МПа, а скорость нагрева до температур спекания равна 50 °C/мин. Смешивание нанопорошка железа в количестве 0,5 массовых долей, % в исходных микронных порошках были проведены двумя способами, в турбулентном смесителе в течение 1 часа и ЭМО в вихревом слое в течение 3 минут. Плотность полученных образцов была определена методом газовой пикнометрии.

На рисунке 6.16 представлены кривые уплотнения железных образцов при искроплазменном спекании.



1 – микронный Fe; 2 – микронный Fe, ЭМО, 3 минуты; 3 – микронный Fe + 0,5 масс. % НП Fe, турбулентное смешивание, 1 час; 4 – микронный Fe + 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 3 минуты  
Рисунок 6.16 – Изменение плотности железных образцов при искро-плазменном спекании

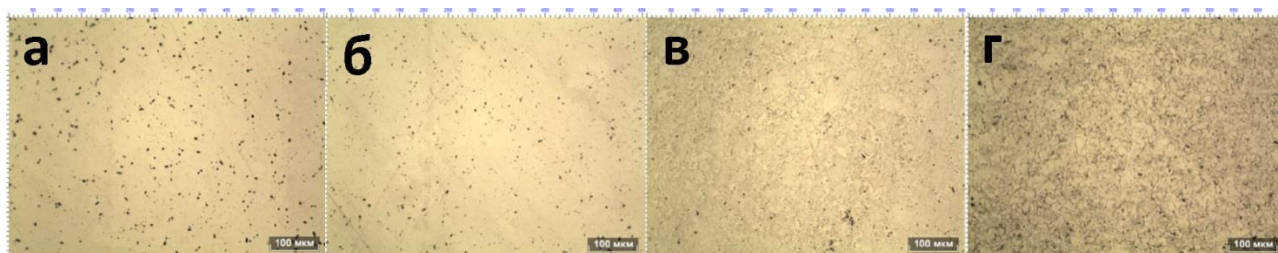
Из графика видно, что спекание при 600 °C не дает существенное уплотнение материала, полученные образцы еще обладают достаточно высокой пористостью (до 40 %). Повышение температуры спекания образцов от 600 до 850 °C приводит к резкому росту скорости уплотнения образцов. При дальнейшем увеличении температуры спекания до 1000 °C плотность образцов продолжает расти, но не значительно. Следует отметить, что ЭМО образцов в вихревом слое интенсифицирует процесс их уплотнения при ИПС.

Таким образом, можно сделать вывод, что аналогично случаю спекания вольфрамовых образцов, введение добавок наночастиц железа в образцы микронного железного порошка в общем случае дает эффект активации процесса его спекания. При этом ЭМО в вихревом слое усиливает этот эффект за счет модифицирования частиц порошков и равномерной гомогенизации полидисперсных порошковых шихт. Однако как показали эксперименты, в связи с высокой спекаемостью самого железного материала, эти эффекты активации спекания для образцов железа не значительны.

На рисунке 6.17 представлена микроструктура образцов железа, полученных после искро-плазменного спекания при 1000 °C.

Результат микроскопического анализа образцов хорошо согласуется с кривыми их уплотнения. Видно, что для всех образцов спекание при 1000 °C позволяет добиться высокой плотности материала. Так, образцы с микродобавкой нанопорошка железа и образцы

прошедшие ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц представляют собой плотно компактный материал с довольно низкой степенью пористости структуры.



а – микронный Fe; б – микронный Fe, ЭМО, 3 минут; в – микронный Fe + 0,5 масс. % НП Fe, турбулентное смешивание, 1 час; г – микронный Fe + 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 3 минут  
Рисунок 6.17 – Микроструктура железных образцов с добавкой НП железа, полученных после искро-плазменного спекания при 1000 °С

Было проведено испытание по определению микротвердости железных образцов. Измерение проводится по шкале Виккерса для образцов, полученных после искро-плазменного спекания при 1000 °С, нагрузка составляла 0,05 кгс.

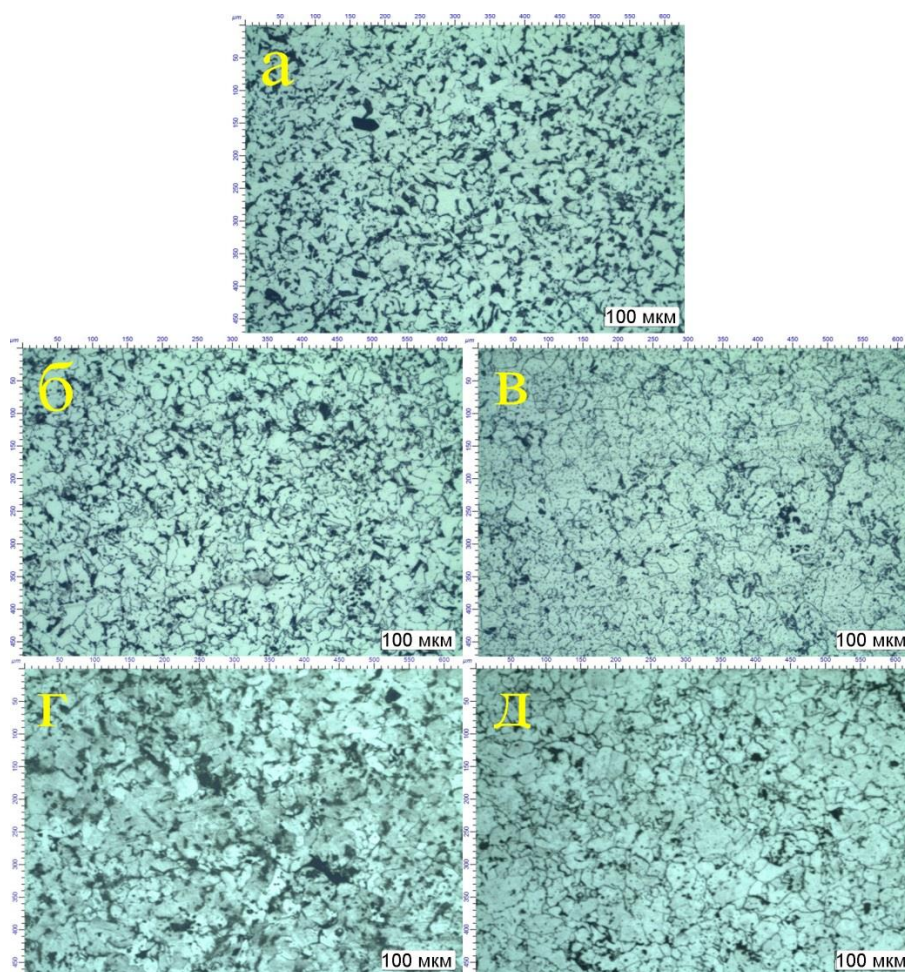
Результат показал, что добавка наночастиц железа и ЭМО исходных шихт в вихревом слое ферромагнитных частиц способствуют некоторому улучшению показателя микротвердости образцов. Величина микротвердости образца без наномодифицирования и обработки составила 127 МПа, а для наномодифицированных образцов, исходные шихты которых были обработаны в турбулентном смесителе и аппарате вихревого слоя, она составляет 133 и 136 МПа соответственно. Характеристические параметры процессов уплотнения при ИП-спекании и свойства образцов Fe приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Параметры процессов уплотнения при ИП-спекании и свойства образцов Fe

Образец	Температурный интервал спекания, °С	Температура максимальной плотности, °С	Максимальная относительная плотность, %	Микротвердость, МПа
Fe micro	600 – 1000	1000	95,9	127
Fe micro, ЭМО, 3 минут	600 – 1000	1000	97,1	129
Fe micro + 0,5 % nano Fe, Turbula, 1 час	600 – 1000	1000	98,5	133
Fe micro + 0,5 % nano Fe, ЭМО, 3 минут	600 – 1000	1000	98,3	136

## 6.2 Исследование эффекта наномодифицирования порошковой стали Ст45

На рисунке 6.18 показана микроструктура порошковой стали состава Fe + 0,5% C (Ст45), модифицированной разными добавками порошков Ni и Co.



а) без добавок; б) с добавкой микро-Ni; в) с добавкой нано-Ni;  
г) с добавкой микро-Co; д) с добавкой нано-Co

Рисунок 6.18 – Микроструктура спеченных образцов порошковой стали Ст45

Из рисунка видно, что введение микронного порошка Ni незначительно вызывает изменение в структуре стали, хотя видимо в некоторой степени снижает её пористость (рис. 23, а, б). В противном случае, добавка микронных частиц Co приводит к формированию крупнозернистой пористой структуры порошковой стали Ст45 (рис. 23, г).

В отличие от случая модифицирования стали Ст45 микронными порошками, добавка нанопорошков (Ni, Co) снижая степень пористости, приводит к формированию мелкозернистой компактной структуры материала (рис. 23, в, д). Это объясняется тем, что при введении наночастиц в порошковые шихты стали Ст45 они заполняют поры и межграничное пространство микронных частиц. Благодаря своей высокой удельной

поверхности наночастицы добавок увеличивают суммарную площадь контактных областей между микронными частицами, облегчая их скольжение под действием капиллярных сил, что интенсифицирует процесс массопереноса вещества, в результате чего материал после спекания приобретает высокоплотную структуру с малой степенью пористости.

Результат определения величины объемной усадки и относительной плотности полученных образцов стали Ст45 с разными добавками микро- и нанопорошков (Ni, Co) приведен в таблице 6.5. Показано, что для образца модифицированного 0,5 масс. % микронного порошка кобальта наблюдается расширение материала после спекания, соответственно, отрицательная величина объемной усадки ( $-0,03\%$ ). Наибольшая объемная усадка ( $2,01\%$ ) была получена у образца с введением 0,5 масс. % наночастиц Ni.

Таблица 6.5 – Объемная усадка и относительная плотность полученных образцов стали Ст45 с разными добавками микро- и нанопорошков (Ni, Co)

№ образца	Состав порошковой шихты	Объемная усадка, %	Относительная плотность, %
1	Fe+0.5 % C	0,49	87
2	Fe+0,5% C + 0,5 % Ni micro	1,23	89
3	Fe+0,5% C + 0,5 % Ni nano	2,01	95
4	Fe+0,5% C + 0,5 % Co micro	-0,03	85
5	Fe+0,5% C + 0,5 % Co nano	0,83	90

Измерение относительной плотности образцов также подтверждает результат микроскопического анализа. Установлено, что максимальная величина относительной плотности ( $95\%$ ) была достигнута для образца с добавкой наночастиц Ni по сравнению с  $87\%$  у образца без добавок. Модифицирование образцов микронным порошком Ni и наночастицами Co также приводит к увеличению плотности материала до  $89$  и  $90\%$ , соответственно. Однако, добавка микронных частиц кобальта снижает плотность полученного образца стали, значение которой составляет  $85\%$ .

Механические свойства спеченных образцов порошковой стали Ст45 были исследованы по показателям твердости (по шкале Роквелла HRB) и прочности на изгиб (рисунок 6.19). Полученный результат выявил, что добавка наночастиц (Ni, Co) увеличивает твердость стали.



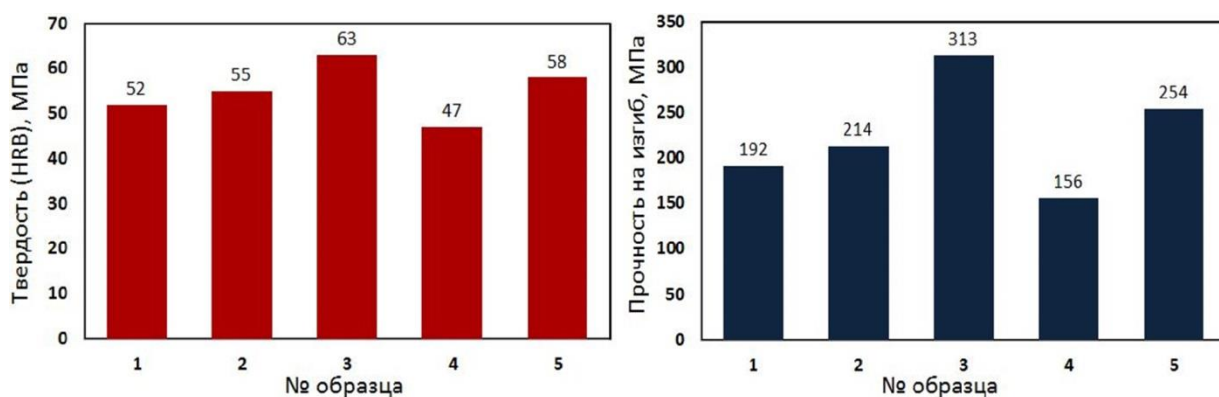


Рисунок 6.19 – Твердость и прочность на изгиб спеченных образцов порошковой стали Ст45

Твердость модифицированной стали Ст45 0,5 масс. % нанопорошков Ni и Co составляет 63 и 58 HRB, что на 21,1 и 11,5 %, соответственно, выше значения твердости у образца без добавок (52 HRB). Введение 0,5 масс. % микронных частиц Ni приводит к увеличению твердости полученного образца на 5,7 % (55 HRB). В то время добавка 0,5 масс. % микронного порошка Co снижает твердость материала до 47 HRB, что на 9,6 % меньше, чем у базового образца.

Результат по измерению прочности образцов на изгиб показал, что максимальная прочность 313 МПа была получена у образца модифицированного 0,5 % наночастиц Ni. Добавка 0,5 масс. % наночастиц Co также приводит к увеличению прочности стали до 254 МПа, т.е. на 32 % по сравнению с значением прочности у образца без добавок (192 МПа). Введение 0,5 масс. % микронного порошка Ni незначительно увеличивает уровень прочности материала, прочность полученного образца при этом составляет 214 МПа. При добавлении 0,5 масс. % микронных частиц Co наблюдается снижение прочности стали Ст45 на изгиб до 156 МПа.

Влияние добавок наночастиц – модификаторов на механические свойства порошковой стали Ст45 объясняется, прежде всего, изменением в её структуре. Введение наночастиц способствует приобретению у материала мелкозернистой структуры с низкой степенью пористости, которая, как правило, обеспечивает прирост прочностных характеристик. Кроме этого, легирующие наночастицы добавок представляют собой барьеры, препятствующие движению дислокаций в кристаллической решетке, повышая усилие, необходимое для развития пластической деформации (эффект дисперсного-упрочнения).

На рисунке 6.20 приведены кривые «нагрузка – перемещение» образцов порошковой стали Ст45, на которых фиксируется значение максимальной нагрузки  $P_{\max}$  и величина перемещения при изгибе образцов стали. Величина  $P_{\max}$  образца порошковой стали Ст45 без добавок составляет 776 Н при перемещении 0,82 мм. Введение 0,5 масс. % наночастиц Ni и

Со приводит к увеличению величины  $P_{\max}$  образцов до 1248 и 1018 Н при перемещении 1,20 и 1,04 мм, соответственно. Установлено, что добавка 0,5 масс. % микронного порошка Ni также приводит к увеличению максимальной нагрузки при изгибе материала, величина  $P_{\max}$  при этом составила 882 Н при перемещении 0,80 мм. Однако при введении 0,5 масс. % микронного порошка Со в сталь Ст45 величина  $P_{\max}$  уменьшилась до 645 Н, разрушение полученного образца при этом произошло при малом перемещении (0,58 мм).

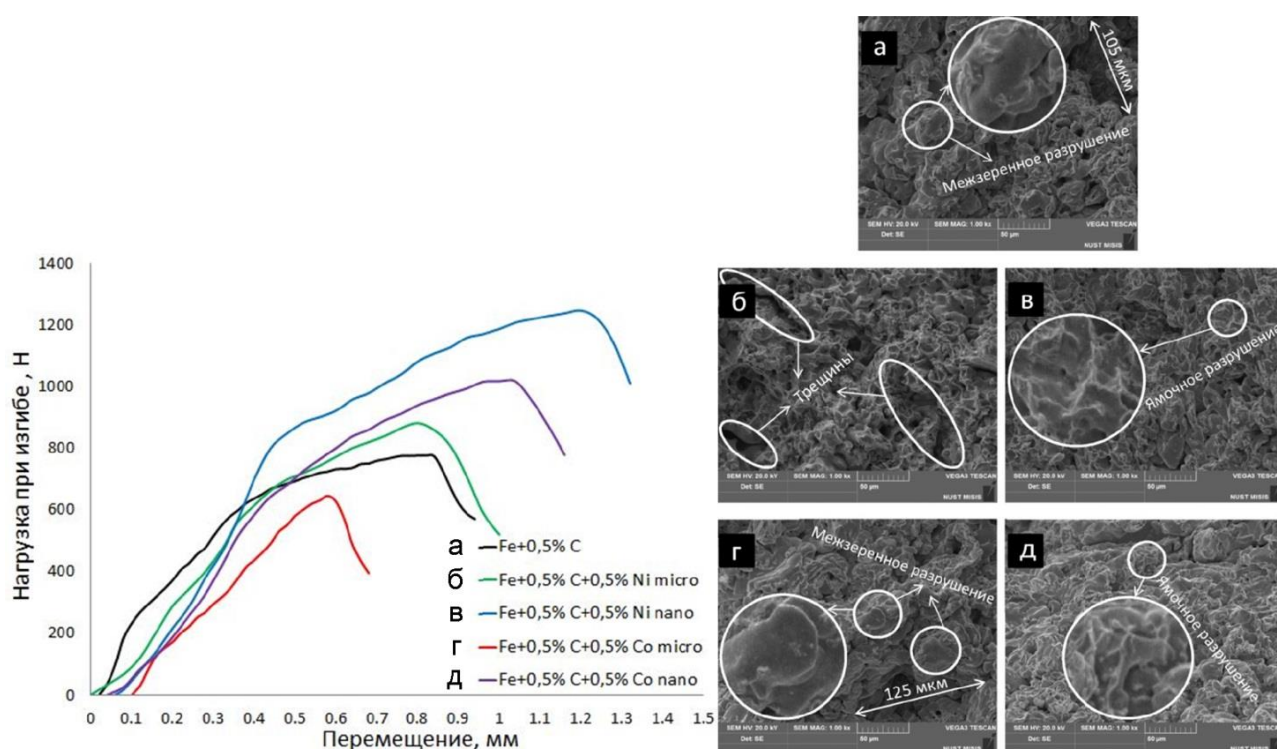


Рисунок 6.20 – Кривые «нагрузка – перемещение» при изгибе и микроструктура изломов спеченных образцов стали Ст45

Из снимков микроструктуры изломов образцов (см. рис. 28) видно, что добавка нанопорошков Ni и Со в шихты порошковой стали Ст45 приводит к повышению степени спекаемости образцов. Введение микронных частиц Ni и Со не позволяет устранить формирование крупных трещин и пор как у базового образца.

Сопоставляя микроскопический анализ с кривыми «нагрузка-перемещение» при изгибе образцов, можно сделать вывод, что за исключением образца с добавкой микронного порошка кобальта, разрушение всех остальных образцов является хрупко-вязким, которое происходит по смешанным механизмам между ямочным и межзерненным разрушением. Для этих образцов кривые «нагрузка – перемещение» проходят через две стадии, сначала идет с высокой скоростью увеличение силы нагрузки, а затем на второй стадии оно падает, сопровождается большим перемещением точки приложения силы. Образец с добавкой

микронного порошка Co в основном разрушается хрупко по межзеренному механизму, на структуре его излома видна граница между зернами и мало присутствуют ямки. Кривая «нагрузка – перемещение» этого образца монотонно растет до точки разрушения с большой скоростью увеличения силы нагрузки, т.е. его разрушение сопровождается малой деформацией материала, являясь хрупким. Полученный результат можно объяснить тем, как выше показано, что добавка наночастиц интенсифицируя процесс массопереноса вещества при спекании, повышает спекаемость материала, что сделает его разрушение более вязким.

Таким образом, исследование эффекта модифицирования порошковой стали состава Fe + 0,5 % C (Ст45) микро- и нанопорошками (Ni, Co) показало, что введение наночастиц металлов (Ni, Co) в малом количестве (0,5 масс. %) в порошковую смесь стали Fe + 0,5 % C, как в случае её модифицирования неметаллическими нанопорошками B, Si, приводит к снижению степени пористости спеченного материала, формированию компактной структуры, и следовательно, к повышению механических свойств полученных образцов. Добавка микронного порошка Ni незначительно оказывает влияние на структуру и механические свойства материала, в то время введение микронного порошка Co, облегчая формирование пористой структуры стали, приводит к снижению её механических свойств.

### 6.3 Выводы по шестой главе

1) Установлено, что добавка нанопорошков металлов уменьшает прессуемость образцов порошков металлического вольфрама и железа. Энерго-механическая обработка наномодифицированных образцов в вихревом слое ферромагнитных частиц в течение 3 и 5 минут для Fe и W, соответственно, способна увеличить прессуемость порошковых шихт, снизить необходимое давление прессования до 14 % для достижения одной и той же степени уплотнения.

2) Результаты дилатометрического анализа показали, что наномодифицирование и энерго-механической обработки в вихревом слое ферромагнитных частиц интенсифицируя процесс фазового перехода  $\alpha$ -Fe в  $\gamma$ -Fe в совмещении со спеканием железного материала, повышают величину линейной усадки до 42 % по сравнению с базовыми образцами, что приводит к получению большей степени уплотнения материала. ЭМО образцов металлического вольфрама в вихревом слое ферромагнитных частиц способна активировать процесс их спекания, делает его протекание возможным при более низкой температуре.

3) Установлено, что ЭМО образцов микропорошков вольфрама и железа в вихревом слое приводит к получению высокой степени деформации и формированию наноразмерных



кристаллитов в структуре материалов, при сравнительно малой длительности дает высокую степень их гомогенизации с наночастицами добавок.

4) Введение 0,5 масс. % нанодисперсных порошков металлов W, Fe в микронные порошки W и Fe, соответственно, способно интенсифицировать процесс уплотнения микропорошков. Модифицирование вольфрама нанопрошками Fe и Ni в количестве 0,5 масс. % (при турбулентном смешивании) способствует снижению температуры ИП-спекания вольфрама до 1600 и 1400 °С, соответственно, за счет зернограничного проскальзывания частиц микронных порошков, обеспечивает получение спеченных продуктов плотностью до 98,3 %. При этом был установлен экстремальный характер кривых уплотнения наномодифицированных образцов W при ИП-спекании.

5) ЭМО образцов Fe и W в вихревом слое за небольшое время (3-5 мин) позволяет снизить температуру ИП-спекания и интенсифицировать при этом процессы их уплотнения.

6) Выявлено, что микродобавка НП (Ni, Co) в количестве 0,5 масс. % позволяет увеличить степень уплотнения порошковой стали Ст45 при её спекании, в результате чего материал приобретает низкопористую структуру, что сопровождается повышением механических свойств (твердость увеличивается до 21,1 %, и прочность на изгиб до 63,0 %).

## ВЫВОДЫ

1 Экспериментально показано, что переход частиц оксидов металлов в наноразмерное состояние сопровождается изменением механизма и кинетических закономерностей газофазного восстановления в связи с агрегированием наночастиц и присутствием наноразмерных пор в порошковой системе.

2 На основе исследования кинетики процессов получения НП Ni, Co, Fe водородным восстановлением в различных условиях с помощью модернизированного аппарата вихревого слоя установлено не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления НП NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в неподвижном слое при наложении магнитного поля (константы скорости восстановления уменьшаются до 19 % по сравнению со случаем без наложения поля). При этом происходит формирование мелкодисперсных наночастиц металлов. Использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет ускорить процессы восстановления наноксидов в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями, способствует их интенсивному протеканию при пониженных температурах.

3 Разработана установка с вертикальной печью для получения НП металлов водородным восстановлением в тонких слоях с увеличенной производительностью. Установлено, что при толщинах слоя порошка  $\delta > 1$  мм наблюдается близкая к линейной зависимость времени восстановления НП  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от величины  $\delta$ ; в случае тонких слоев насыпки ( $\delta < 1$  мм) время восстановления постепенно перестает зависеть от  $\delta$  и характерно для восстановления нанопорошка при данной температуре. Восстановление порошков за пределами тонких слоев приводит к широкому распределению частиц по размерам вследствие протекания слоевого восстановления.

4 На основе исследования кинетики восстановления НП Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в тонких слоях на поверхности магнитного барабана установлено значительное повышение скорости восстановления (константы скорости восстановления повышаются более, чем в 10 раз по сравнению со случаем слоевого восстановления и восстановления в вихревом слое) с высокой дисперсностью полученных НП металлов.

5 Предложен механизм восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях и разработана модель кинетики процессов их восстановления, учитывающая агрегирование наночастиц и образование ламинарного пограничного слоя с равновесным содержанием газовой смеси H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O на поверхности твердых частиц. На основе построенной модели разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения НП

металлов триады железа водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана.

6 Установлено, что модифицирование микронного порошка W нанопорошками Fe и Ni в количестве 0,5 масс. %, способствует снижению температуры искро-плазменного спекания образцов W до 1600 и 1400 °C, соответственно, за счет зернограничного проскальзывания микронных частиц, обеспечивает получение спеченных изделий плотностью до 98,3 %. При этом установлен экстремальный характер кривых уплотнения наномодифицированных образцов W при спекании. Показано, что энерго-механическая обработка образцов W с добавкой наночастиц Fe в вихревом слое за время 5 мин позволяет снизить температуру искро-плазменного спекания на 200 °C по сравнению со случаем без обработки.

7 Выявлено, что микродобавка НП (Ni, Co) в количестве 0,5 масс. % позволяет увеличить уплотнение порошковой стали Ст45 при её спекании, в результате чего материал приобретает низкопористую структуру, что сопровождается повышением механических свойств (твердость увеличивается до 21,1 %, и прочность на изгиб до 63,0 %).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Bhushan B., ed. Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017. – 1500 p.
- 2 Tawfik A.S., Vinod K.G. Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications. – Elsevier Science, 2016. – 284 p.
- 3 Гудилин Е.А. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. Наноструктурированные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 116 с.
- 4 Dahman Y. Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. – Elsevier – Health Sciences Division, 2017. – 282 p.
- 5 Raju K.G., Mrinmoy M. Metal Semiconductor Core-shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications. – Elsevier Science, 2017. – 218 p.
- 6 Ярославцев А.Б. и др. Наноматериалы. Свойства и перспективные приложения / отв. ред. А. Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2015. – 456 с.
- 7 Балоян Б.М., Колмаков А.Г. и др. Наноматериалы – классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.
- 8 Bharat A.M., Savan D. et al. Acomparativestudy: Metal nanoparticles as fluorescent sensors for biomolecules and their biomedical application // Sensors and Actuators B: Chemical, V. 246, 2017. – P. 686-695.
- 9 Wei Y., Fang Zh., Zheng L., Tsang E.P. Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of Eichhornia crassipes and its mechanism in the hexavalent chromium removal // Applied Surface Science, 2017, V. 399. – P. 322-329.
- 10 Ziba H. et al. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application // Materials & Design, V. 123, 2017. – P. 174-196.
- 11 Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Лёвина В.В. и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2005, № 3. – С. 11-15.
- 12 Лукашин А.В., Елисеев А.А. Физические методы синтеза наноматериалов. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2007. – 32 с.
- 13 Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 365 с.
- 14 Sulabha K.K. Nanotechnology: Principles and Practices (3rd edition). – Springer, 2014. – 403 p.

- 15 Koch C.C. Top-Down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and Thermal processing methods // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, V. 5, 2003. – P. 91-99.
- 16 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. Пособие для вузов. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
- 17 Jorge E.M. et al. Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling // *Journal of Nanoparticle Research*, V. 9, No 5, 2007. – P. 945-950.
- 18 Velasco V. et al. Synthesis and characterization of FePt NPs by high energy ball milling with and without surfactant // *Journal of Alloys and Compounds*, V. 536, 2012. – P. 13-16.
- 19 Adzir Y., Yaacob I.I. Nanostructured Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy prepared by mechanical alloying: synthesis and characterization // *Materials Research Innovations*, V. 13, No 3, 2009. – P. 217-220.
- 20 Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Наноструктурные материалы в машиностроении. Учебное пособие. – Томск: ТПУ, 2010. – 186 с.
- 21 Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*, Т. 74, № 6, 2005. – С. 539-574.
- 22 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Наука – Физматлит, 2007. – 416 с.
- 23 Fauchais P., Montavon G. Latest developments in suspension and liquid precursor thermal spraying // *J. Ther. Spray Technol*, V.19, 2010. – P. 226-239.
- 24 Xiong H.B., Lin J.Z. Nanoparticles modeling in axially injection suspension plasma spray of zirconia and alumina ceramics // *J. Ther. Spray Technol*, V. 18, 2009. – P. 887-895.
- 25 Савченко А.Г., Пашков П.П. Наноструктурированные редкоземельные магнитотвердые материалы // *ГИАБ*, № 12, 2007. – P. 209-231.
- 26 Zhou Z.M., Wang Y.P., Gao J., Kolbe M. Microstructure of rapidly solidified Cu 25 wt. % Cr alloys // *Materials Science and Engineering A*, V. 398, No 1-2, 2005. – P. 318-322.
- 27 Петров Е.А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии. – Бийск: АлтГТУ, 2015. – 259 с.
- 28 Chumakov V., Stolarchuk O., Ostrizhnoi M. Electrical Exploding Wires as the Source of Nanoparticles // *American Journal of Nanosciences*, V. 2, No 4, 2016. – P. 51-55.
- 29 Ильин А.П., Назаренко О.Б. и др. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников // *Известия ТПУ*, № 3, 2009. – С. 31-35.
- 30 Плазменный синтез нанопорошка оксида металла и устройство для его осуществления / Боулос М.И., Юревич Е.В. и др. // Патент РФ № 2351535. – 2009.
- 31 Wei Z.Q. et al. Microstructure characterization of Al nanoparticles prepared by anodic arc plasma // *Advanced Materials Research*, V. 415-417, 2012. – P. 751-755.

- 32 Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
- 33 K. Gopalu et al. Synthesis of five metal based nanocomposite via ultrasonic high temperature spray pyrolysis with excellent antioxidant and antibacterial activity // RSC Adv., V. 6, 2016. – P. 37628-37632.
- 34 Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. – М.: Физматлит, 2012. – 208 с.
- 35 Оглезнева С.А., Порталов М.Н. Синтез нанопорошков железа и никеля химико-металлургическим методом // Известия Самарского научного центра РАН, Т. 13, № 4 (4), 2011.– С. 1095-1097.
- 36 Forsman J. Production of Co, Ni, and Cu nanoparticles by hydrogen reduction. –Espoo: VTT Science 36, 2013. – 62 p.
- 37 Конюхов Ю.В., Левина В.В. и др. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ // Российские нанотехнологии, Т. 3, № 5-6, 2008. – С. 158-163.
- 38 Ballot N. et al. Reduction under hydrogen of ferrite  $MFe_2O_4$  (M: Fe, Co, Ni) nanoparticles obtained by hydrolysis in polyol medium: A novel route to elaborate  $CoFe_2$ , Fe and  $Ni_3Fe$  nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds, V. 536, 2012. – P. 381-385.
- 39 Толбанова Л.О. Курс лекций: методы получения наноматериалов, их структура и свойства. – Томск: ТПУ, 2010. – 79 с.
- 40 Конюхов Ю.В., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. и др. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом // Физика и химия обработки материалов, № 4, 2005. – С. 77-80.
- 41 Хрущёва А.А. Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония: Диссертация канд. хим. наук. – М: ИМЕТ РАН, 2016. – 167 с.
- 42 Munawar K. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles // J Nanopart Res, V. 16, 2014. – P. 2362-2372.
- 43 Курапова О.Ю. Криохимические методы получения низкоагломерированных наноразмерных прекурсоров оксидной керамики на примере системы  $CaO-ZrO_2$ . Диссертация канд. хим. наук. – СПб: СПбГУ, 2013. – 141 с.
- 44 Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2015. – 136 с.
- 45 Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

- 46 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П. и др. Теория металлургических процессов. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
- 47 Jeangros Q. et al. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM // J Mater Sci, V. 48, 2013. – P. 2893-2907.
- 48 Jung S.S, Lee J.S. In-Situ kinetic study of hydrogen reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for the production of Fe nanopowder // Materials Transactions, V. 50, No 9, 2009. – P. 2270-2276.
- 49 Гусева А.Ф., Нейман А.Я., Нохрин С.С. Методы получения наноразмерных материалов. – Екатеринбург: УрГУ, 2007. – 79 с.
- 50 Bsoul I., Mahmood S.H., Magnetic and structural properties of  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$  nanoparticles // J. Alloys and Compounds, V. 489, 2010. – P. 110-114.
- 51 Ali A., Zafar H., Zia M., et al. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles // Nanotechnology, Science and Applications, V. 9, 2016. – P. 49-67.
- 52 Bang J.H. Nanostructured materials through ultrasonic spray pyrolysis // Material Matters, V. 7, No 2, 2012. – P. 15-20.
- 53 Raba A.M. et al. Synthesis and characterization of the oxide nanoparticles obtained by the polymeric precursor method // Journal of Physics: Conference Series, V. 687, 2016. – P. 1-4.
- 54 Garcia F.M., Rodriguez J.A. Metal oxide nanoparticles. – Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, 2011. – 22 p.
- 55 Stankic S. et al. Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties // Journal of Nanobiotechnology, V. 14, 2016. – P. 73-93.
- 56 El-Kemary M. et al. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose // Mater. Sci. Semicond. Process, V. 16, 2013. – P. 1747-1752.
- 57 Рыжонков Д.И., Томлянович В.Д. Механизм и кинетика восстановительных процессов. Учебное пособие. – М.: Ротапринт МИСиС, 1986. – 123 с.
- 58 Рыжонков Д.И., Костырев С.Б. Кинетика восстановительных процессов оксидов при воздействии электромагнитных полей // Известия вузов. Черная металлургия, № 3, 1992. – С. 6-8.
- 59 Рыжонков Д.И., Томлянович В.Д. Теория металлургических процессов. Учебное пособие. – М.: Ротапринт МИСиС, 1981. – 92 с.
- 60 Чижилов Д.М., Ростовцев С.Т. Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. – М.: Наука, 1972. – 183 с.
- 61 Ommen J.R. et al. Fluidization of nanopowders: a review // Journal of Nanoparticle Research, V. 14, 2012. – P. 737-766.

- 62 Chen H., Zheng Z., Shi W. Investigation on the kinetics of Iron ore fines reduction by CO in a micro-fluidized bed // *Procedia Engineering*, V. 102, 2015. – P. 1726-1735.
- 63 Shirchi S., Khoshandam B., Hormozi F. Reduction kinetics of cobalt oxide powder by methane in a fluidized bed reactor // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 51, 2015. – P. 171-176.
- 64 Jian Y. Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor // *AIChE Journal*, V. 56, No 11, 2010. – P. 2905–2912.
- 65 Вершинин И.Н., Вершинин Н.П. Аппараты с вращающимся электромагнитным полем. – Сальск: ООО «Передовые технологии XXI века», 2007. – 368 с.
- 66 Аппарат вихревого слоя / Вершинин Н.П., Вершинин П.Н., Вершинин И.Н., Есаулов И.В. // Патент РФ № 2072256. – 1997.
- 67 Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – Киев: изд-во «Техника», 1976. – 144 с.
- 68 Рыжонков Д.И., Костырев С.Б., Горчаков Ю.А. Применение АВС для металлизации никеля и меди // *Разработка и внедрение вихревых электромагнитных аппаратов для интенсификации технологических процессов. Тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции.* – Тамбов, 1989. – С. 65-67.
- 69 Рыжонков Д.И., Костырев С.Б., Горчаков Ю.А. Кинетика восстановления смесей Fe–NiO–CuO во вращающемся электромагнитном поле // *Известия вузов. Черная металлургия*, № 5, 1990. – С. 101-102.
- 70 Рыжонков Д.И., Костырев С.Б., Горчаков Ю.А. Применение ЭВМ для оценки взаимодействия частиц в аппарате с вихревым слоем // *Известия вузов. Черная металлургия*, № 7, 1990. – С. 102.
- 71 Рыжонков Д.И., Костырев С.Б., Горчаков Ю.А., Пак В.М. Определение кинетических характеристик реакции восстановления на стадии автокатализа // *Известия вузов. Черная Металлургия*, № 9, 1990. – С. 3-4.
- 72 Рыжонков Д.И., Васильев А.В., Костырев С.Б. Флокуляция мелкодисперсного ферромагнетика в АВС при изменении температуры в реакторе // *Разработка и внедрение вихревых электромагнитных аппаратов для интенсификации технологических процессов. Тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции.* – Тамбов, 1989. – С. 67-68.
- 73 Рыжонков Д.И., Аникин Ю.А., Костырев С.Б. и др. Учет внешней диффузии при восстановлении оксидов железа в вихревом слое // *Известия вузов. Черная металлургия*, № 11, 1988. – С. 16-19.



- 74 Rowe M.W., Lake S.M., Fanick R. Effect of magnetic field on reduction of iron oxides: magnetite and wüstite // *Nature*, V. 266, 1977. – P. 612-614.
- 75 Kim K.Y., Jang E.J., Kim D.Y., Jung S.M. Effect of magnetic field on reduction of magnetite // *Ironmaking & Steelmaking*, V. 44, No 1, 2017. – P. 6-16.
- 76 Gallagher P.K., Gyorgy E.M., Jones W.R. A study of the possible effects of an external magnetic field upon the reduction of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by hydrogen // *J. Chem. Phys.*, V. 75, No 8, 1981. – P. 3847-3849.
- 77 Левина В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе Fe, Ni, Cu, Co методом химического диспергирования: Диссертация док. тех. наук. – М: МИСиС, 2005. – 380 с.
- 78 Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казак В.О., Перов Н.С. Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления оксида кобальта и закиси меди // *Материалы XXV Конференции Соврем. Хим. Физика*. – Туапсе, 2013. – С. 96.
- 79 Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 280 с.
- 80 Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*. – Weinheim: VCH, 1995. – 700 p.
- 81 Кафаров В.В., Логвиненко Д.Д. и др. Исследование критического коэффициента заполнения аппарата с вихревым слоем ферромагнитными частицами // *Химическое и нефтяное машиностроение*, № 11, 1973. – С. 19-20.
- 82 McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction // *Trans. Met. Soc. AIME.*, V. 218, 1960. – P. 2-6.
- 83 Elzohiery M., Sohn H.Y., Mohassab Y. Kinetics of hydrogen reduction of magnetite concentrate particles in solid state relevant to flash ironmaking // *Steel Research Int.*, V. 88, No 2, 2017. – P. 1600133-1600146.
- 84 Yu J. et al. Mechanism and kinetics of the reduction of hematite to magnetite with CO–CO<sub>2</sub> in a micro-fluidized bed // *Minerals*, V. 7, No 11, 2017. – P. 209-220.
- 85 Chen H. et al. Reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: A multistep kinetics study // *Powder Technology*, V. 316, 2017. – P. 410-420.
- 86 Ghadi A.Z. et al. Mathematical modelling of wustite pellet reduction: grain model in comparison with USCM // *Ironmaking & Steelmaking*, V. 43, No 6, 2016. – P. 418-425.
- 87 Ahn H., Choi S. A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation // *Computers & Chemical Engineering*, V. 97, 2017. – P. 13-26.

88 Вибрационная печь / Степаненко В.Д., Новиков Г.С., Степаненко С.П. // Патент РФ № 2023226. – 1994.

89 ID Rotary CVD Tube furnace with three heating zones and optional tube up to 1250 °C – OTF-1250X-R8-III. – URL: <http://www.mtixtl.com/OTF-1250X-R8-III.aspx> (дата обращения: 02.10.2016).

90 Нанопорошок железа (Fe), химический состав. – URL: <http://nanosized-powders.com/production/nanopowders/fe.php> (дата обращения: 04.10.2016).

91 Лысов Д.В., Дзидзигури Э.Л., Яхияева Ж.Е., Кузнецов Д.В. Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 3, 2013. – С. 3-7.

92 Pranjali N. et al. Sol-gel synthesis of Fe-Co nanoparticles and magnetization study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V. 377, 2015. – P. 402-405.

93 Ma B. et al. A facile method to synthesize carbon coated Fe, Co and Ni and an examination of their magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds, V. 687, 2016. – P. 741-745.

94 Solanki V. Synthesis and characterization of Co-Ni and Fe-Ni alloy nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V. 420, 2016. – P. 39-44.

95 Chokprasombat K. Effects of Ni content on nanocrystalline Fe-Co-Ni ternary alloys synthesized by a chemical reduction method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V. 405, 2016. – P. 174-180.

96 Engen W.V. Micromagnetism, nanomagnetism: magnetic behaviour on a small scale. – Eindhoven University of Technology, 2013. – 4 p.

97 Narkiewicz U. et al. Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials // Applied Catalysis A: General, V. 384, 2010. – P. 27-35.

98 Ерохин А.В. и др. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // Журнал физической химии, Т. 88, № 1, 2014. – С. 16-21.

99 Zhang G. et al. Room-temperature synthesis of Ni nanoparticles as the absorbent used for sewage treatment // Advances in Materials Science and Engineering, V. 2015, 2015. – P. 1-4.

100 Li W. et al. Single-crystal octahedral  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles loaded on carbon balls as a lightweight microwave absorbent // Journal of Alloys and Compounds, V. 633, 2015. – P. 11-17.

101 Алымов М.И. Конструкционные порошковые наноматериалы // Композиты и наноструктуры, № 2, 2010. – С. 5-11.

102 Hoyos-Palacio M. et al. Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng, V. 59, 2014. – P. 12005-12012.

- 103 Юань Ц., Чэн Ц. Свойства никеля в нано- и микроструктурах // Международный студенческий научный вестник, № 3, 2017. – С. 68-72.
- 104 Padgurskas J. et al. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Conanoparticles // Tribology International, V. 60, 2013. – P. 224-232.
- 105 Chomoucka J. et al. Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering // Pharmacological Research, V. 62, 2010. – P. 144-149.
- 106 Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М., Лепешев А.А. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов // Вестник Сиб ГАУ, № 49, 2013. – С. 174-181.
- 107 Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Том 2. Формование и спекание: учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2002. – 320 с.
- 108 Мейлах А.Г. Закономерности активированного спекания порошка никеля // Новые технологии получения и обработки материалов, № 2, 2009. – С. 88-90.
- 109 Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие. – Томск: ТПУ, 2009. – 230 с.
- 110 Костицын М.А. Повышение эксплуатационных характеристик неформованной муллитокорундовой керамики металлургического назначения с использованием нанодисперсных оксидных материалов: Диссертация канд. тех. наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2013. – 135 с.
- 111 Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 343 с.
- 112 Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В. и др. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского, № 2, 2010. – С. 47-59.
- 113 Поварова К.Б., Алымов М.И. и др. Структура и свойства компактных образцов тяжелых сплавов системы W-Ni-Fe-Co, приготовленных из нанопорошков // Металлы, № 1, 2008. – С. 65-69.
- 114 Смеситель C2.0. – URL: [http://vt-spb.ru/catalog/spetsialnoe\\_tekhnologicheskoe\\_oborudovanie/smesiteli/smesitel\\_s\\_2\\_0](http://vt-spb.ru/catalog/spetsialnoe_tekhnologicheskoe_oborudovanie/smesiteli/smesitel_s_2_0) (дата обращения: 29.09.2015).
- 115 Peng T., Chang I. Uniformly dispersion of carbon nanotube in aluminum powders by wet shake-mixing approach // Powder Technology, V. 284, 2015. – P. 32-39.

- 116 Хмелев В.Н. и др. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. – Бийск: Алтайский гос. техн. ун-т, БТИ, 2010. – 203 с.
- 117 Костиков В.И., Агуреев Л.Е., Еремеева Ж.В., Ситников Н.Н., Казаков В.А. Алюмоматричные композиты с малыми добавками наночастиц оксидных материалов // Перспективные материалы, № 7, 2014. – С. 13-20.
- 118 Аппарат вихревого слоя ферромагнитных частиц АВЭП (АВС). – URL: <https://globecore.ru/products/intensif/avs.html> (дата обращения: 21.10.2016).
- 119 Pourghahramani P., Forssberg E. Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments // International Journal of Mineral Processing, V. 79, 2006. – P. 120-139.
- 120 Мищенко М.В., Боков М.М., Гришаев М.Е. Активация технологических процессов обработки материалов в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем // Фундаментальные исследования, № 2, 2015. – С. 3508-3512.
- 121 Спеченный твердый сплав / Попов П.В., Орешкин В.Д., Жога Л.В. // Патент РФ № 2244763. – 2005.
- 122 Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Т. 1. – СПб.: Стройиздат, 2003. – 544 с.
- 123 Herrmann H.J., Baram R.M., Wackenhut M. Polydisperse packings // Brazilian Journal of Physics, V. 33, 2003. – P. 591-594.
- 124 Борисенко Н.И., Лисин П.А. Моделирование плотных упаковок с участием наночастиц // Материалы международной научно-технической конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», посвященной 145-летию МГТУ «МАМИ». – Москва, 2009. – С. 14-17.
- 125 Mehrabi K. et al. Effect of alumina nanoparticles on the microstructure and mechanical durability of meltspun lead-free solders based on tin alloys // Journal of Alloys and Compounds, V. 688 A, 2016. – P. 143-155.
- 126 Суходаев П.О. и др. Влияние наночастиц на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии, Т 10, № 3, 2017. – С. 317-326.
- 127 Зайцев А.А. Разработка дисперсно-упрочненных наночастицами металлических связок и технологии получения алмазосодержащих сегментов для режущего инструмента: Автореф. дис. канд. тех. наук. – М.: НИТУ «МИСиС», 2009. – 22 с.

- 128 Анисимов О.В. Технология получения композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных дисперсными наночастицами  $ZrO_2$  и  $SiC$  в поле центробежных сил центрифуги: Диссертация кан. тех. наук. – М.: «МАМИ», 2012. – 128 с.
- 129 Портной К.И., Бабич Б.Н., Светлов И.Л. Композиционные материалы на никелевой основе. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
- 130 Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами // Перспективные материалы, № 5, 2012. – С. 76-88.
- 131 Николенко С.В., Дворник М.И. и др. Использование нанопорошка  $Al_2O_3$  в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8 // Вопросы материаловедения, № 2, 2008. – С. 100-105.
- 132 Фёдоров Е.М. и др. Влияние добавки наноразмерного карбида вольфрама на структуру и свойства спеченного твердого сплава ВК10ХОМ // Научно-технические ведомости СПбПУ, № 3, 2013. – С. 156-162.
- 133 Терентьев Д.С. Особенности формирования вольфрамокобальтовых твердых сплавов с наночастицами монокарбида вольфрама // Сборник научных трудов XV международного научно-технического Уральского школа-семинара металловедов-молодых ученых. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 96-98.
- 134 ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.
- 135 ГОСТ 20899-75. Порошки металлические. Метод определения текучести.
- 136 Рябошапка К.П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами. – Киев: Наукова думка, 1993. – 315 с.
- 137 ГОСТ 9013-59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу.
- 138 ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
- 139 ГОСТ 14019-80. Металлы. Методы испытания на изгиб.
- 140 Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.
- 141 Wu W., Liu G., Chen S., Zhang H. Nanoferrofluid addition enhances ammonia/water bubble absorption in an external magnetic field // Energy and Buildings, V. 57, 2013. – P. 268-277.
- 142 Rahimi M., Dehkordi A.M. Reactive absorption in packed bed columns in the presence of magnetic nanoparticles and magnetic field: Modeling and simulation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V. 45, 2017. – P. 131-144.
- 143 Чернявский П.А. и др. Влияние магнитного поля на термодеструкцию формиата кобальта // Журнал физической химии, Т. 83, № 3, 2009. – С. 586-589.

- 144 Hans E. Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water // *J. Crystal Growth*, V. 267, 2004. – P. 251-255.
- 145 Awaji S. et al. Magnetic field effects on growth process of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films by chemical vapor deposition in high magnetic fields // *Materia Japan*, V. 42 (2), 2003. – P. 115-123.
- 146 Богданди Л.Ф., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд. – М.: Metallurgia, 1971. – 520 с.
- 147 Kawasaki E., Sanscrainte J., Walsh T.J. Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen // *AIChE J.*, V. 8, 1962. – P. 48-52.
- 148 Blench E.A., Garner W.E. The heat of adsorption of oxygen by charcoal // *J. Chem. Soc., Trans.*, V. 125, 1924. – P. 1288-1295.
- 149 Quets J.M. et al. Kinetics of Hydrogen Reduction of Magnetite // *Trans. Met. Soc. AIME*, V. 218, 1960. – P. 545-550.
- 150 McKewan W.M. Reduction kinetics of magnetite in  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$  mixtures // *Trans. Met. Soc. AIME*, V. 221, 1961. – P. 140-145.
- 151 Spitzer R.H., Manning F.S., Philbrook W.O. Mixed-control reaction kinetics in the gaseous reduction of hematite // *Trans. Met. Soc. AIME*, V. 236, 1966. – P. 726-742.
- 152 Seth B.B.L., Ross H.U. The mechanism of iron oxide reduction // *Trans. Met. Soc. AIME*, V. 233, 1965. – P. 180-185.
- 153 Гиншельвуд Ч.Н. Кинетика газовых реакций. – Ленинград: Гос. технико-теоретич. изд. Москва, 1933. – 191 с.
- 154 Bogdandy L.V., Reicke H.G. Rate of reduction of iron oxide by hydrogen // *Arch. Eisenhüttenwesen*, V. 29, 1958. – P. 603-609.
- 155 Fen C.S. Effective gas-phase diffusion coefficient in soils // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, V. 94, 2006. – P. 109-118.
- 156 Андреев Н.Х., Малахов А.И., Фуфаев Л.С. Новые материалы в технике: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1968. – 368 с.
- 157 Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Концевой Ю.В., Игнатьев И.Э. Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей // *Металлы*, № 4, 2012. – С.115-120.
- 158 Уманский Я.С., Скаков Ю.А. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Metallurgia, 1982. – 632 с.
- 159 Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие. – Новосибирск: НГУ, 2008. – 92 с.

160 Patra A. et al. Experimental and atomistic simulation based study of W based alloys synthesized by mechanical alloying // Int. J. Refract. Metals Hard Mater, V. 58, 2016. – P. 57-67.

161 Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах Т. 1-3. – М.: Машиностроение, 2001. – 2484 с.

162 Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. и др. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

163 Васильев Л.С., Ломаев И.Л., Елсуков Е.П. К анализу механизмов деформационного растворения фаз в металлах // Физика металлов и металловедение, Т. 102, № 2, 2006. – С. 201-213.

164 Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. Кинетика растворения фаз при деформировании наноструктурированных металлов и сплавов. Физика металлов и металловедение // Физика металлов и металловедение, Т. 107, № 2, 2009. – С. 152–157.

Приложение А. Акт о внедрении результатов диссертационной работы

Общество с ограниченной ответственностью  
Научно-производственная фирма  
“МАТЕРИАЛЫ-К”



Юридический адрес: 300028, г. Тула, ул. Болдина, 98-а,  
Почтовый адрес: 300016, г. Тула, ул. Доктора Гумилевской, 16,  
ИНН 7104019954, КПП 710401001  
ОГРН : 1037100321037, р/с 407 02 810 8 0125 0002 352  
Филиал банка ВТБ (ПАО) в г. Воронеже  
(адрес банка : 300034, г. Тула, ул. Л. Толстого, 134)  
БИК 042007835, к/с 301 01 810 1 0000 0000 835  
Тел/факс: (4872)-40-74-74, 40-75-11  
ОКПО 43556328, ОКОНХ 95120  
e-mail: materials-k@mail.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор  
ООО НПФ «Материалы-К»  
В.И. Котенев  
« 08 » февраля 2018 г.

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы

Нгуена Ван Миня

Разработка эффективных способов получения нанопорошков триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях

ООО Научно Производственная фирма «Материалы – К» занимается производством и продажей сырья и материалов для металлургического производства с 1997 года.

Данным актом подтверждаем, что в состав реализуемой продукции введены наномодифицированные порошки Fe, Ni и Co, произведенные путем добавок нанопорошков и гомогенизации в вихревом магнитном поле. Для производства порошковых смесей были использованы рекомендации и приемы, разработанные Нуеном В.М. в ходе диссертационной работы. Потенциальными потребителями наномодифицированных порошков являются предприятия, занимающимся производством изделий методами порошковой металлургии.

Заместитель директора  
ООО НПФ "Материалы-К"

Начальник ОТК- инженер-технолог

Д.С. Архангельский

О.С. Ключева



Приложение Б. Свидетельство о результатах апробации технологии использования НП оксида и металлического железа в преобразовании структуры литого чугуного изделия.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
«Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ  
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ  
УНИВЕРСИТЕТІ» КОММЕРЦИЯЛЫҚ ЕМЕС  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА»

050013, Алматы қ., Сәтбаев к-сі, 22 үй,  
Тел.: 8(727) 257-70-01, факс: 8(727) 292-60-25  
e-mail: allnt@ntu.kz

050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22  
Тел.: 8(727) 257-70-01, факс: 8(727) 292-60-25  
e-mail: allnt@ntu.kz

№ 03-24-05/1580  
«02» 02 2018г.



УТВЕРЖАЮ  
Проректор по науке  
КазНТУ имени К.И. Сатпаева  
Б.К. Кенжалиев

2018 г.

АКТ

**Апробация технологии использования нанопорошков оксида и  
металлического железа в преобразовании структуры литого чугуного  
изделия**

В НАО КазНТУ им. К.И.Сатпаева разработана технология преобразования структуры литого чугуного изделия в твердофазном состоянии.

Чугун обладает хрупкостью и в качестве конструкционного материала практически не используется. Поэтому на практике переработка его осуществляется в сталь окислительной плавкой. Однако при этом выплавляют сырую сталь.

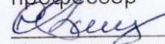
В то же время расплав чугуна обладает хорошей жидкотекучестью и позволяет получать чугунные литые изделия.

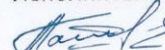
Для повышения прочности и деформируемости чугунные изделия подвергаются термохимической обработке покрытием его рабочей поверхности дисперсным оксидом железа и нагревом системы до 1000-1100°C, при которой происходит твердофазное обезуглероживание и образования стального покрытия определенной толщины.

Таким образом, в данной технологии использованы нанопорошки оксида железа и металлического железа, полученные из отработанного травильного раствора сталеплавильного производства Казахстана по разработанной к.т.н., доцентом Конюховым Ю.В. и аспирантом Нгуеном В.М. схеме. Результат использования указанных нанопорошков показал повышение скорости протекания твердофазных реакций и качество получаемого конструкционного изделия на основе чугуного изделия.

Нанопорошки оксида и металлического железа находит практическое применение и имеет перспективу развития.

От НАО КазНТУ им. К.И.Сатпаева:  
Руководитель работы, д-р.техн.наук,  
профессор

 Тлеугабұлов С.М.  
Исполнители: PhD докторант

 Тажиев Е.Б.  
Канд. техн. Наук

 Джантуреев А.

От НТУ «МИСиС»:  
К.т.н., доцент:

 Конюхов Ю.В.  
Аспирант:

 Нгуен В.М.

001978